

Am wenigsten scharf ist das Resultat bei der Phenyl-sulfoxyessigsäure. Berechnete Gewichtszunahme für 1 Mol. Chlorwasserstoff pro 1 g Substanz 0.198 g. Die Gewichtszunahme beträgt schon nach wenigen Minuten 0.14 g; aber es tritt gleich Zersetzung ein, denn mit Wasser versetzt riecht eine Probe sofort nach Thiophenol. Das Gewicht nimmt dann weiter zu, nach 8 Stunden betrug die Zunahme 0.3 g.

Am klarsten ist das Verhalten des Benzylsulfoxyds. Theorie 0.16 g Zunahme pro 1 g. Nach etwa 10 Minuten wurde in drei Fällen annähernde Konstanz erzielt, Zunahme 0.15 g. Dann tritt langsamer Rückgang des Gewichts ein unter Bildung flüchtiger Produkte. Sogleich tritt der Geruch nach Benzylchlorid auf; hier wie bei der Phenylsulfoxyessigsäure findet also sofort Veränderung des Chlorhydrats statt, in beiden Fällen unter Öligwerden der Substanz. Als Benzylsulfoxyd nach halbstündiger Einwirkung des Chlorwasserstoffs herausgenommen wurde (Gewichtszunahme war noch 0.15 g) und an der Luft stehen blieb, wurden im Lauf einiger Tage die öligen Partien wieder fest. Gegen das ursprüngliche Gewicht war schließlich eine Abnahme von 0.15 g, also 0.85 g Gesamtgewicht, zu beobachten; der Geruch nach Benzylchlorid war dann verschwunden. Der Rückstand enthielt viel unverändertes Benzylsulfoxyd.

Phenylsulfoxyd verflüssigt sich im Salzsäurestrom sehr rasch. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde war in zwei Versuchen bei öfterem Umrühren die Verflüssigung komplett; die Gewichtszunahme beträgt in diesem Augenblick 0.2 g (Theorie für 1 Mol. Salzsäure 0.18), dann erfolgt weitere Zunahme; Konstanz tritt bei 0.3 g Gewichtszunahme ein. Dieses klare Öl, ins Vakuum gebracht, braust unter Salzsäure-Entwicklung lebhaft auf, langsamer entweicht der Rest. Das nach halbstündiger Einwirkung erhaltene Öl liefert beim Verreiben mit Wasser das Ausgangsmaterial zurück, auch an der Luft geht allmählich die Salzsäure wieder weg. Bei längerer Einwirkung der Salzsäure findet auch hier Wasserabspaltung und Bildung gechlorter Produkte statt.

341. P. Melikoff und E. Jelhchaninoff: Ortho-Pervanadate.

(Eingegangen am 1. Juni 1909.)

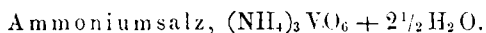
Bei der Untersuchung einer ganzen Reihe von Übersäuren wurde von dem einen von uns mit L. Pissarjevsky gemeinschaftlich ¹⁾ festgestellt, daß erstens die beständigsten Verbindungen mit Wasserstoff-superoxyd die Säuren der Elemente der geraden Reihe des periodischen Systems Mendelejeffs bilden, zweitens daß mit steigendem Atomgewicht der Elemente einer und derselben Reihe die Beständigkeit der Übersäuren und ihrer Salze steigt. So ist z. B. die beständigste Verbindung in der sechsten Gruppe die Peruransäure; in der

¹⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. 20, 340.

fünften die Übertantalsäure. Werden die Übersäuren als Komplexverbindungen des Wasserstoffsperoxyds, das schwach saure Eigenschaften besitzt, mit den Elementen der geraden Reihe, deren saure Eigenschaften auch schwach ausgedrückt sind, betrachtet, so kommen die oben angeführten Sätze klar zum Vorschein. Die erwähnten Eigenschaften der Übersäuren sind in voller Übereinstimmung mit den Regeln über die Stellung der Elemente im periodischen System: nämlich, daß die Elemente der geraden Reihe ein mehr basisches Wesen besitzen, und daß mit steigendem Atomgewicht die basischen Eigenschaften der Sauerstoffverbindungen steigen.

Unsere Untersuchung der Pertantalsäure hat gezeigt, daß diese Säure durch ihre Beständigkeit ausgezeichnet ist und ziemlich leicht Salze vom Typus der Orthoverbindungen bildet. Alle unsere Versuche, Ortho-pervanadium- und Ortho-perniobosalze zu bekommen, hatten damals keinen Erfolg, was wahrscheinlich durch die Unbeständigkeit der Orthoverbindungen bei den Bedingungen, unter welchen wir damals arbeiten mußten, nämlich mit einer verdünnten Wasserstoffsperoxydlösung (2—3%), bedingt war.

Im Besitz einer konzentrierteren Lösung desselben (30%) wiederholten wir jetzt die Versuche mit dem Vanadium, deren Resultate wir hier mitteilen.



Dies Salz wurde wie folgt bereitet: Das Ammoniumsalz der Vanadinsäure wurde im Überschuß einer konzentrierten Ammoniaklösung gelöst. Zu dieser Lösung, bis auf 0° abgekühlt, fügte man vorsichtig gekühltes Wasserstoffsperoxyd hinzu; die Lösung wurde dabei bläulich. Behandelten wir die Lösung mit abgekühltem Alkohol, so bildete sich ein bläulicher Niederschlag, der schnell mit der Saugpumpe abfiltriert und mit Alkohol und kaltem Äther gewaschen wurde. Der Niederschlag, auf einer porösen Platte getrocknet, wurde lufttrocken gemacht. Trocken hat er eine blaßblaue Farbe.

Die Analyse dieses lufttrocknen Niederschlags wurde, wie folgt, ausgeführt: Das Ammoniak wurde durch Alkalilauge verdrängt und in eine halbnormale Schwefelsäure überdestilliert, der Überschuß an Säure wurde zurücktitriert. V_2O_5 bestimmten wir durch Glühen der Substanz im Platintiegel. Der verfügbare Sauerstoff wurde durch Titration mit einer bekannten Permanganatlösung ermittelt.

Angewandte Substanzmenge: 1.7967 g, verbraucht KMnO_4 : 290 cem (1 cem = 0.0008 g verfügbarer Sauerstoff), verfügbarer Sauerstoff: 0.2320 g = 12.9% verfügbarer Sauerstoff.

Angewandte Substanzmenge: 1.113 g.

Gef. NH_3 0.228 g = 20.45 %.

Angewandte Substanzmenge: 0.703 g.

Gef. V_2O_5 0.26 g = 37 %.

also: $\text{V}_2\text{O}_5:\text{NH}_3$ 0.407:1.2 = 1:3, $\text{V}_2\text{O}_5:\text{NH}_3:\text{O}$ 0.407:1.2:0.87 = 1:3:2,
 $\text{V}_2\text{O}_5:\text{O}$ 0.407:0.87 = 1:2.

Auf Grund der Analyse und des Verhältnisses des verfügbaren Sauerstoffs stellen wir folgende Formel der Konstitution dieses Salzes auf:



Dieses Salz enthält:

Ber. NH_3 20.70, V_2O_5 37, verfügb. O 13.0, H_2O 18.3.

Gef. » 20.45, » 37, » » 12.9, » —

Behandeln wir eine ammoniakalische Lösung mit einem größeren Überschuß von Wasserstoffsperoxyd, so nimmt die Substanz eine dunkelblaue Färbung an, die Farbe des Indigos. Die Analyse dieser Substanz ergab, daß diese Verbindung mehr verfügbaren Sauerstoff als die vorige enthält, nämlich:

Angewandte Substanzmenge: 0.638 g, O-0.1288 g, verfügbarer Sauerstoff 20.2 %.

Für NH_3 angewandte Substanzmenge: 0.5195 g, NH_3 : 0.0795 g.

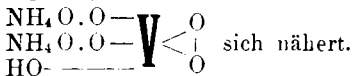
Gef. NH_3 15.3.

Für V_2O_5 angewandte Substanzmengen: 0.625 g, V_2O_5 : 0.274 g.

Gef. V_2O_5 43.8.

$\text{V}_2\text{O}_5:\text{NH}_3:\text{O} = 0.482:0.9:1.26$.

Die Substanz ist keine einheitliche Verbindung, jedenfalls ersieht man aus dem Verhältnis, daß bei größerem Überschuß an Wasserstoffsperoxyd ein sauerstoffreicheres Salz sich bildet, welches der Formel



Das Kaliumsalz $\text{K}_3\text{VO}_6 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ wurde wie folgt bereitet: Das Kaliumsalz der Metavanadiumsäure oder Pyropervanadiumsäure wurde mit einem Überschuß konzentrierter Kalilauge und Wasserstoffsperoxyds in der Kälte bis zum Erscheinen einer dunkelblauen Färbung behandelt. Dann wurde die Masse mit kaltem Alkohol behandelt: es wurde eine dunkelblaue, schwere, ölige Flüssigkeit gefällt.

Nach der Dekantation des Alkohols lösten wir diese Flüssigkeit mit wenig kaltem Wasser, einige Tropfen H_2O_2 und KOH hinzufügend, und fällten wieder mit Alkohol. Dabei entstand ein flockiger, blauer Niederschlag, welcher lufttrocken analysiert wurde.

Das K_2O wurde als K_2SO_4 bestimmt, V_2O_5 durch Titration mit einer eingestellten Permanganatlösung der mittels Schwefligsäure bis zu Vanadyl reduzierten Untersuchungssubstanz. Den verfügbaren Sauerstoff ermittelten wir wie vorher. Wir bekamen folgende Resultate:

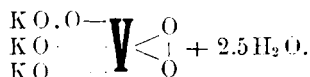
Substanzmenge: 0.347 g, $KMnO_4$ (1 ccm = 0.0008 g) 43 ccm, 0-0.0344 g, verfügbarer Sauerstoff **10.1** %.

Substanzmenge: 0.322 g, $KMnO_4$ (1 ccm = 0.00912 g V_2O_5) 10.3 ccm, entsprechend 0.094 g V_2O_5 . V_2O_5 **29.2** %.

Substanzmenge: 0.8125 g, K_2SO_4 0.686 g, K_2O 45.7 %.

Verhältnis: $V_2O_5 : K : O = 0.32 : 0.63 : 0.975 = 1 : 2 : 3$.

Aus den Ergebnissen der Analyse und dem Verhältnis des verfügbaren Sauerstoffs ersieht man, daß dies Salz zum Typus der Orthoverbindungen gehört.



Es enthält:

Ber. V_2O_5 29.4, K_2O 45.8, verfügb. O 10.3, H_2O 14.5.

Gef. » 29.2, » 45.7, » » 10.1, » 14.1.

Dieses Salz ist zur doppelten Umsetzung mit Barium- und Calciumsalzen fähig.

Werden die oben angeführten Bedingungen nicht eingehalten und ein großer Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd angewandt, so bekommt man einen blauen, flockigen Niederschlag, der der Zusammensetzung nach einem sauren Salze fast entspricht, ähnlich der oben angeführten Ammoniumverbindung.

Diese Ergebnisse zeigen, daß, während die Salze der Orthopertantalsäure in verdünnten Lösungen und bei geringem Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd und Alkali sich bilden, man die analogen Verbindungen der Pervanadinsäure nur in konzentrierten Lösungen bekommt und bei großem Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd und Alkali. Ungeachtet dieser Umstände gelang es uns, ein Orthosalz nur mit zwei verfügbaren Sauerstoffatomen zu bekommen, während die Pertantalsäure bei weniger günstigen Bedingungen Salze mit vier aktiven Sauerstoffatomen bildet.

Odessa, Universität, 16/29. Mai 1909.