

Das Succin-dialdoxim, $\text{HO.N:CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH:N.OH}$, schmolz übereinstimmend mit den Angaben früherer Autoren bei 173° .

0.1130 g Subst.: 23.5 ccm N (20° , 762 mm).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 24.14. Gef. N 23.74.

Das Decan-dioxim, $\text{HO.N:CH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH:N.OH}$, endlich fing bei 137° an zu erweichen und war bei 141° geschmolzen.

0.1350 g Subst.: 16.2 ccm N (20° , 762 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 14.00. Gef. N 13.7.

Die Ausbeute an diesem letzteren Dioxim fällt etwas geringer aus und zwar deshalb, weil ein Teil des Dinitrodecans bei der Behandlung mit Zinnchlorür sich in eine feste, amorphe, zinnhaltige Masse verwandelt, von der natürlich die saure Flüssigkeit vor der Isolierung des Oxims filtriert werden muß. Wir haben leider nicht über eine genügende Menge des wertvollen 1.10-Dijoddecans verfügt, um die günstigsten Bedingungen der Reduktion hier ausfindig machen zu können, halten es aber für wahrscheinlich, daß in den niederen Reihen diese Schwierigkeit nicht auftreten wird, und daß insbesondere die Dioxime des Hexan- und Heptan-dialdehyds, $[\text{HO.N:CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH:N.OH}$ und $\text{HO.N:CH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH:N.OH}]$, aus den Jodiden der Hexa- und Heptamethylenreihe mit kaum schlechterer Ausbeute als das Dioxim des Glutaraldehyds zu gewinnen sein werden.

326. Otto Ruff und Herbert Lickfett: »Über Bromide des Vanadins«.

[Aus d. Anorgan. u. Elektrochem. Labor. d. Kgl. Techn. Hochschule z. Danzig.]

(Eingegangen am 5. August 1911.)

Die interessanten Beobachtungen, welche wir beim Studium der Chloride des Vanadins gemacht hatten¹⁾, veranlaßten uns, auch die Verfahren zur Darstellung der Bromide neu zu bearbeiten.

Man kannte bisher folgende Bromverbindungen²⁾ des Vanadins: Vanadinoxytribromid (VOBr_3), Vanadinoxydibromid (VOBr_2) und Vanadintribromid (VBr_3).

Nach Roscoe³⁾ erhält man das Vanadinoxytribromid analog der entsprechenden Chlorverbindung durch Überleiten von Brom über Vanadintrioxyd bei Rotglut. Das flüssige Vanadinoxytribromid geht beim Erhitzen auf 180° unter Bromabgabe in das feste Vanadinoxy-

¹⁾ B. 44, 506 [1911]. ²⁾ Gmelin-Kraut, Hdb. 1910.

³⁾ Roscoe, Ann. Ch. Ph. Suppl. 8, 98—112 [1872].

dibromid über. Das Vanadintribromid entsteht beim Überleiten von Brom über Vanadinnitrid oder Vanadinsilicid. Indem wir uns die bei den Chloriden gesammelten Erfahrungen beim Studium der Bromverbindungen zunutze machten, fanden wir Folgendes:

Läßt man auf ein Gemenge von Vanadinpentoxyd und Schwefel bei Rotglut Brom, oder besser ein Gemenge von Brom und Schwefelbromür, einwirken, so erhält man im Destillat nicht wie bei den Chloriden das entsprechende Vanadinoxytribromid (VOBr_3) neben Schwefelbromür und Brom, sondern ein Produkt, das beim Erhitzen im Vakuum bis auf 240° reines Vanadinoxydibromid (VOBr_2) als Rückstand hinterläßt, während das Schwefelbromür und Brom abdestillieren. Steigert man die Temperatur des Rückstandes auf 360° , so sublimiert das Vanadinoxydibromid, zersetzt sich dabei aber teilweise unter Abgabe von Brom, und als Rückstand hinterbleibt ein violettes Produkt, ein Vanadinoxybromid der Formel VOBr , das bis jetzt unbekannt war. Erhitzt man dieses Vanadinoxybromid im Vakuum auf 480° , so sublimiert Vanadintribromid, und es hinterbleibt als letzter Rückstand Vanadintrioxyd.

Aus diesen Beobachtungen ergaben sich die nachstehend beschriebenen Methoden zur Darstellung von Vanadinoxydibromid (VOBr_2) und Vanadinoxybromid (VOBr). Eine einfache Darstellungsweise für Vanadintribromid fand sich in der Einwirkung von Bromdämpfen auf das leicht zugängliche Vanadincarbid, V_4C_3 , bei dunkler Rotglut.

Experimentelles.

1. Darstellung von Vanadinoxydibromid aus Vanadinpentoxyd, Schwefel und Brom-Schwefelbromür.

In einem Verbrennungsofen liegt ein 1.30 m langes und 1.3 cm weites Jenarohr, das an einem Ende ca. 30 cm aus dem Ofen herausragt und einen weiten, rechtwinklig nach unten gebogenen Vorstoß trägt, der in eine mit Eis gekühlte und mit einem Trockenrohr versehene Vorlage mündet. Die andere Öffnung des Rohres ist mit einem Gummistopfen, der zum Schutz gegen die Bromdämpfe mit Asbestpapier umgeben ist, verschlossen. Durch diesen Gummistopfen führt ein Vorstoß, der unter einem Winkel von etwa 45° schräg nach oben gebogen ist. Die weitere obere Öffnung dieses Vorstoßes ist mit einem ebenfalls mit Asbestpapier bekleideten Gummistopfen versehen, der einen Tropftrichter mit kleinem Trockenrohr trägt. Der Tropftrichter ist mit einem Gemisch von etwa gleichen Teilen Brom und Schwefelbromür gefüllt. Auf 18 g Vanadinpentoxyd wurden 48 g Brom, gemengt mit 36 g Schwefelbromür, angewandt. An derjenigen Stelle

des Rohres, an welcher das Brom-Schwefelbromür eintritt, sind auf 10 cm Länge kleine Tonstückchen und Glaswolle eingelagert, so daß die Flüssigkeit nicht direkt auf das Glas tropft und das Rohr zum Springen bringt.

Das Gemenge aus Vanadinpentoxyd und Schwefel (auf 18 g V_2O_5 , 3—4 g Schwefel) wird im Porzellanschiffchen in das Jenarohr gebracht. An der Eintrittsstelle des Bromdampfes ist ein kleines Schiffchen, gefüllt mit 2 g reinem Schwefel, vorgelegt. Man erwärmt zunächst den mit Glaswolle und Tonstückchen ausgefüllten Teil des Rohres und läßt dabei langsam Tropfen für Tropfen des Brom-Schwefelbromür-Gemisches zufließen. Ist das Rohr mit Dampf gefüllt, so erhitzt man es seiner ganzen Länge nach auf 500—600°. Das Zutropfen des Broms regelt man nun im Tropftrichter so, daß möglichst wenig Flüssigkeit abdestilliert. Es entweicht schwefelige Säure. Der Inhalt der Schiffchen wird braun, zum Teil flüssig. In dem 30 cm langen Teil des Rohres, der aus dem Ofen herausragt, setzt sich ein schwarzbraunes Produkt ab. In die Vorlage destilliert wenig dunkelbraune Flüssigkeit, die bald zu einer festen Kruste erstarrt. Nach 1½ Stunden erwärmt man das Rohr auf 700—800° und läßt nach 45 Minuten langsam erkalten, ohne die Bromzufuhr ganz zu unterbrechen. Zuletzt wird das Brom durch einen trocknen Kohlensäure-Strom vertrieben.

Das Produkt im Rohr ist schwer, klebrig. Es wird mit einem Eisenspatel herausgekratzt und zusammen mit der in der Vorlage abgeschiedenen festen Kruste zur Entfernung des überschüssigen Schwefels, Broms und Schwefelbromürs in der nachstehend beschriebenen Weise im Vakuum erhitzt.

Der geringfügige Rückstand im Schiffchen (0,4—0,5 %) ist weiß und besteht aus Aluminiumoxyd und Kieselsäure.

Reinigung des Rohprodukts: Das schwarzbraune Produkt aus Rohr und Vorlage wird in ein 60 cm langes, 1,5 cm weites, einseitig geschlossenes Glasrohr gebracht, welches in der Mitte unter einem Winkel von ca. 45° nach unten gebogen ist. Das offene Ende des Rohres ist ausgezogen und mit Siegelack an eine Vorlage gekittet, die mit einer Kohle-Vakuum-Pumpe in Verbindung steht. Die Vorlage wird in Eis gekühlt; das Rohr liegt mit seinem geschlossenen Teil, der das schwarze Produkt enthält, horizontal in einem Asbestkasten oder Aluminiumblock; der abwärts gebogene Teil dient zum Abfließen des Schwefels, Broms und Schwefelbromürs, welche sich in der Vorlage verdichten. Nachdem das Vakuum hergestellt ist, wird der Asbestkasten langsam auf 260° erwärmt und 8 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Es destilliert zunächst bei ca. 30° Brom, bei

57—58° eine helle rote Flüssigkeit, die jedenfalls mit S_2Br_2) identisch ist, und zuletzt etwas Schwefel über. Das im Rückstand verbleibende Vanadinoxidibromid ist hellgelb, das Destillat enthält kein Vanadin. Ausbeute 97 %.

Analyse der Vanadinbromide: Die Substanz wurde im geschlossenen Kolben in 50 ccm Natronlauge mit 10 ccm 3-proz. Wasserstoffsperoxyd gelöst; die Lösung wurde bis zur Zerstörung des Wasserstoffsperoxyd-Überschusses erhitzt, nach 2 Stunden mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt und nun zur Bestimmung des Broms mit Silbernitratlösung gefällt, zur Bestimmung des Vanadins aber eingedampft.

Der im letzten Fall bleibende Rückstand wurde mit Schwefelsäure abgeraucht, das entstehende Vanadylsulfat mit Wasser aufgenommen, mit Wasserstoffsperoxyd oxydiert, mit schwelliger Säure wieder reduziert und nach dem Fortkochen des überschüssigen Schwefeldioxyds im Kohlensäure-Strom mit $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganat titriert.

1. 0.3213 g Sbst. verbrauchten 13.72 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. — 0.2010 g Sbst. ergaben 0.3335 g AgBr.

2. 0.2898 g Sbst. verbrauchten 12.77 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. — 0.2878 g Sbst. ergaben 0.4774 g AgBr.

VOBr₂. Ber. V 22.55, Br 70.40.

Gef. » 21.86, 22.56, » 70.61, 70.59.

Bei dem Versuch, das erhaltene Vanadinoxidibromid in dem gleichen Rohr, wie es zur Reinigung des Rohproduktes verwandt worden war, im Vakuum zu sublimieren, zeigte sich, daß es nicht ohne Zersetzung flüchtig war.

Die Sublimation begann zwar bei etwa 320°, und das gelbe Vanadinoxidibromid setzte sich auch als feste, metallglänzende Kruste etwas höher wieder ab; gleichzeitig aber traten braunrote Dämpfe und etwas schwarzes Vanadintribromid als Sublimat auf.

Der Rückstand färbte sich dunkel und wurde nach 2—3 Stunden violett. Das violette Produkt war das Vanadinoxidibromid VOBr, das aus dem Vanadinoxidibromid einfach durch Abgabe von Brom entstanden war. Die braunroten Dämpfe ließen sich in der mit Eis gekühlten Vorlage verdichten und als reines Brom identifizieren.

2. Darstellung des Vanadinoxidibromids (VOBr) aus Vanadinoxidibromid.

3 g Vanadinoxidibromid werden in dem oben beschriebenen, einseitig geschlossenen Glasrohr im Vakuum auf 360° erhitzt. Das Rohr befindet sich in einem Asbestkasten, so daß die Temperatur konstant gehalten werden kann. Die Vorlage muß gut gekühlt werden, damit

) Ruff und Winterfeld, B. 36, 2437 [1903].

die entstehenden Bromdämpfe das Vakuum nicht aufheben. Nach 4—5 Stunden läßt man erkalten und einen trocknen Luftstrom einströmen; darauf schneidet man das Glasrohr oberhalb der violetten Schicht ab. Ausbeute ca. 35 % vom angewandten Dibromid.

1. 0.3315 g Sbst. verbrauchten 22.5 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. — 0.3178 g Sbst. ergaben 0.3999 g AgBr.

2. 0.2981 g Sbst. verbrauchten 20.22 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. — 0.1460 g Sbst. ergaben 0.1854 g AgBr.

VOBr. Ber. V 34.80, Br 54.32.
Gef. » 34.75, 34.73, » 53.55, 54.04.

Das Vanadinoxybromid ist ein violettes Produkt, das anscheinend regulär, gewöhnlich in Oktaedern, krystallisiert. Beim Erhitzen auf etwa 480° und darüber unter vermindertem Druck zerfällt es allmählich in schwarzes Vanadintribromid, das sublimiert und schwarzes Vanadintrioxyd, das im Rückstand bleibt.

In Wasser ist es äußerst schwer löslich, ebenso in Essigsäureanhydrid, Essigester und Aceton. Vollkommen unlöslich ist es in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff.

Sein spezifisches Gewicht wurde unter Toluol bestimmt und bei 18° zu 4.0002 gefunden.

3. Darstellung von Vanadintribromid aus Vanadincarbid und Brom.

In derselben Apparatur, die auch oben zur Darstellung von Vanadinoxydibromid benutzt worden ist, wird feingepulvertes, sauerstofffreies Vanadincarbid¹⁾ in einem Porzellanschiffchen bei 500—600° der Einwirkung trockner Bromdämpfe ausgesetzt. Ein schwarzes Sublimat — eben das Tribromid — setzt sich als feste Kruste in dem kälteren Teil des Rohres ab. Als Rückstand im Schiffchen hinterbleibt reine Kohle. Die Ausbeute ist quantitativ.

0.3592 g Sbst. verbrauchten 12.18 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. — 0.4134 g Sbst. ergaben 0.8030 g AgBr.

VBr₃. Ber. V 17.60, Br 82.40.
Gef. » 17.36, » 82.66.

Zusammenfassung. Es werden neue Verfahren zur Darstellung von Vanadinoxydibromid (VOBr₂), Vanadinoxybromid (VOBr) und Vanadintribromid beschrieben.

¹⁾ Über dessen einfache Darstellungsweise wird der eine von uns in der Zeitschrift für anorganische Chemie demnächst mit Hrn. Walter Martin berichten.