

327. Otto Ruff und Herbert Lickfett: Vanadinfluoride.

[Aus dem Anorganischen und Elektrochemischen Laboratorium der
Kgl. Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 5. August 1911.)

Reine Vanadinfluoride scheinen bis jetzt nicht dargestellt zu sein¹⁾, obwohl die große Zahl bekannter Doppelfluoride, die besonders von Petersen²⁾, Piccini und Giorgis³⁾ untersucht worden sind, und das Vorhandensein einer Reihe gut charakterisierter Chloride und Bromide Versuchen in dieser Richtung eine reiche Ausbeute versprochen.

Die beiden Verfahren, welche wir gewöhnlich zur Darstellung der wasserfreien Fluoride benutzen, sind:

1. Die Einwirkung elementaren Fluors auf Metall oder auf wasserfreie Halogenide,
2. die Behandlung der wasserfreien Halogenide mit wasserfreier Flußsäure.

Versuche, die Fluoride des Vanadins auf dem ersten Wege durch Einwirkung von Fluor auf technisches Vanadinmetall oder Vanadinchloride zu erhalten, ergaben neben geringen Mengen eines schon bei Zimmertemperatur flüchtigen weißen Sublimats, welches schließlich als Vanadinpentafluorid erkannt wurde, Gemenge verschiedener Fluoride, unter denen sich neben Vanadintrifluorid auch Vanadinoxotrifluorid befand. Eine befriedigende Trennung dieser Fluoride bzw. größere Ausbeuten an reinem Vanadinpentafluorid konnten wir auf diesem Wege nicht erreichen. Trotzdem unterliegt es für uns nach den in dieser Arbeit gesammelten Erfahrungen keinem Zweifel, daß bei Verwendung sauerstofffreien Vanadins oder Vanadincarbids, -nitrids oder -silicids, oder bei Verwendung eines Gemisches von Chlor und Fluor an Stelle von Fluor allein⁴⁾ die Darstellung größerer Mengen von Vanadinpentafluorid auch durch direkte Fluorierung erreichbar sein wird, und daß man, unsere Erfahrungen benutzend, auch das Vanadintri- oder -tetrachlorid mit Fluor in reines Vanadinpentafluorid wird überführen können.

Der zweite Weg, die Behandlung der Vanadinhalogenide mit wasserfreier Flußsäure, führte uns ohne große Schwierigkeiten zu ein-

¹⁾ Petersen, J. pr. [2] 40, 44 ff. [1889].

²⁾ Emil Petersen, Fluorverbindungen des Vanadins und seiner Analoga. B. 21, 3257—3259 [1888]; 23, Ref. 9 [1890]; 24, 1307 [1891].

³⁾ Piccini und Giorgis, Alcuni nuovi composti fluorurati del vanadio. R. A. L. 287, 6, II, 130—132 [1890].

⁴⁾ Ruff und Heinzelmann, Z. a. Ch.

heitlichen Verbindungen des drei-, vier- und fünfwertigen Vanadins, nachdem wir gelernt hatten, die nötigen Chloride und Bromide in reiner Form zu bereiten¹⁾. Aus Vanadintrichlorid erhielten wir mit wasserfreier Flußsäure das Vanadintrifluorid VF_3 , aus Vanadintetrachlorid das Vanadintetrafluorid VF_4 , aus Vanadinoxydibromid das Vanadinoxydifluorid VOF_2 und aus Vanadinoxytrichlorid das Vanadinoxytrifluorid VOF_3 .

Als wir das Vanadintetrafluorid über 300° erhitzen, beobachteten wir eine lebhafte Gasentwicklung. Das Vanadintetrafluorid zerfiel quantitativ in Vanadintrifluorid und gasförmiges Vanadinpentafluorid, VF_5 .

Damit war ein einfacher Weg auch für die Darstellung reinen Vanadinpentafluorids gefunden. Wir erhitzen Vanadintetrafluorid im Stickstoffstrom auf Rotglut.

Experimentelles.

1. Vanadintrifluorid, VF_3 .

Im Gegensatz zu Vanadintetrafluorid und zu Vanadinoxytrifluorid entsteht das Vanadintrifluorid aus dem zugehörigen Chlorid erst bei höherer Temperatur. Unterhalb 100° ist nur eine geringe Einwirkung der wasserfreien Flußsäure auf Vanadintrichlorid bemerkbar; bei 120 – 130° beginnt die Bildung eines braunen Zwischenproduktes, das noch reichlich Chlor enthält; steigt die Temperatur auf 340° , so geht das braune Pulver in ein graugrünes, ebenfalls noch Chlor enthaltendes zweites Zwischenprodukt über, das in Wasser leicht löslich ist. Erst wenn man dieses im Flußsäure-Strom längere Zeit, etwa 6–8 Stunden, auf dunkle Rotglut erhitzt, erhält man das Trifluorid als ein grünlichgelbes, einheitliches Produkt, welches nun in Wasser äußerst schwer löslich ist.

Die Darstellung des Vanadintrifluorids geschieht deshalb am besten wie folgt:

4 g Vanadintrichlorid werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit im Platinschiffchen in ein ca. 25 cm langes und 1 cm weites Platinrohr gebracht, das an einem Ende verjüngt ist. Das Platinrohr ist von einem 15 cm langen Schutzrohr aus Porzellan umgeben und trägt an beiden Enden eine Bleischlange zur Kühlung. Das verjüngte Ende ist mit dem Ableitungsrohr der die Flußsäure enthaltenden Kupferbombe durch Siegellackkittung verbunden, das andere Ende trägt ein ca. 20 cm langes Kupferrohr, gefüllt mit Kaliumfluorid als Trockenmittel. Die Kupferbombe hat etwa 600 ccm Inhalt und ist mit kupfernem Zu- und Ableitungsrohr und Schraubverschlüssen versehen;

¹⁾ B. 44, 506 [1911] und die voranstehende Arbeit.

sie steht in einem Wasserbad von 16—18°. Die in ihr enthaltene Flußsäure wird aus sorgfältig getrocknetem Kaliumbifluorid vollkommen wasserfrei hergestellt und mit Hilfe eines Stickstoffstromes verdampft, der sie über das Vanadintrifluorid wegführt. Der Stickstoff wird einer Bombe entnommen, durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet, durch Kupfer (aus Kupferoxyd, im Wasserstoffstrom reduziert) auf eine Länge von 30 cm bei Rotglut vollkommen von Sauerstoff befreit und nun nochmals mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Sämtliche Teile der Apparatur müssen vollkommen trocken sein, da die geringste Spur von Wasser die Bildung von Oxyfluoriden und Oxyd zur Folge hat.

Nachdem man das Platinschiffchen mit Vanadintrichlorid in das Rohr gebracht hat, leitet man, um den Luftsauerstoff zu entfernen, den Stickstoffstrom (ca. 2 Blasen pro Sekunde) erst 20 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur über das Vanadintrichlorid; nun erwärmt man das Rohr mit einem Schnittbrenner langsam auf 200°, damit eine Zersetzung oder Sublimation des Vanadintrichlorids vermieden wird, und erhitzt es erst nach 1½ Stunden auf dunkle Rotglut. Nach etwa 8 Stunden ist die Reaktion beendet. Man überzeugt sich leicht davon, indem man einen Glasstab, der in eine salpetersaure Lösung von Silbernitrat getaucht ist, in die abziehenden Flußsäuredämpfe hält. Es erfolgt dann keine Chlorsilber-Abscheidung mehr. Nachdem man im Flußsäurestrom hat erkalten lassen, schaltet man die Flußsäurebombe aus, befreit das Produkt durch leichtes Erwärmen auf ca. 100° im reinen Stickstoffstrom von anhaftender Flußsäure und läßt es im Stickstoffstrom erkalten. Der Inhalt des Schiffchens ist einheitlich gelbgrün; ein Sublimat ist nur in Spuren vorhanden. Ist das Produkt oberflächlich braun oder schwarz, so ist Feuchtigkeit oder Sauerstoff in die Apparatur gedrungen. Ausbeute ca. 95 % der Theorie.

Analyse: Um die Vanadinfluoride analysieren zu können, mußten wir erst ein Verfahren zur Bestimmung von Fluor neben Vanadin ausarbeiten (s. u.).

Beim Vanadintrifluorid fanden wir auch schon beim Versuch, es in eine für die Analyse geeignete Lösung zu bringen, einige Schwierigkeiten.

Für gewöhnlich lösten wir die Vanadinfluoride in einem geschlossenen Platin-Erlenmeyerkolben von ca. 150 ccm Inhalt in 50 ccm 20-prozentiger reiner Natronlauge, die mit 15 Tropfen 3-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt waren. Das Vanadintrifluorid hatte sich in dieser Mischung selbst nach ca. 8 Stunden noch nicht vollkommen gelöst, trotzdem alle 4 Stunden neues Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt und tüchtig geschüttelt wurde. Die Lösung des Fluorids und des daraus zunächst entstandenen schwer löslichen Pervanadats trat erst nach 12-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad und darauffolgender hinreichender Verdünnung mit Wasser ein. Unter diesen Umständen fanden wir es vorteilhafter, das Trifluorid innig ge-

mengt mit Kaliumhydroxyd, unter Zusatz von wenig Natriumsuperoxyd als Oxydationsmittel im bedeckten Silbertiegel über kleiner Flamme etwa eine Stunde zu schmelzen.

Wir verwenden auf etwa 0.7 g Substanz 8 g Kaliumhydroxyd und 0.8 g Natriumsuperoxyd. Die Schmelze wird in dieser Zeit vollkommen klar, farblos und geht beim Übergießen mit Wasser leicht in Lösung. Hat das Schmelzen nicht genügend lange angedauert, so ist die Schmelze von ungelösten Vanadinoxyden dunkelbraun gefärbt. Wir verwenden Kaliumhydroxyd und nicht Natriumhydroxyd, da das Kaliumpervanadat leichter löslich ist als das entsprechende Natriumsalz. Ein allzu großer Überschuß von Natriumsuperoxyd ist zu vermeiden, es genügen auf 0.5 g Substanz 0.5 g Natriumsuperoxyd. Die Lösung der Schmelze haben wir in einer Platinschale auf dem Wasserbade eine Stunde erwärmt, um überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd zu entfernen; gleichzeitig fällt etwa gebildetes Silberperoxyd als schwarzer Bodenkörper aus. Nach Ersatz des verdampften Wasser läßt man erkalten und filtriert dann von dem Silberoxyd ab. Das Filtrat wird auf 250 ccm aufgefüllt, 50 ccm werden zur Vanadinbestimmung, 200 ccm zur Fluorbestimmung verwandt.

• Vanadinbestimmung. 50 ccm der alkalischen Lösung werden mit Schwefelsäure stark sauer gemacht, mit schwelliger Säure reduziert und nach dem Fortkochen der überschüssigen schwefligen Säure im Kohlensäurestrom mit $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganat titriert. Der Farbenumschlag ist bei genügender Verdünnung und stark saurer Lösung gut erkennbar.

Fluorbestimmung: Versucht man, das Fluor aus der Vanadatlösung nach sorgfältigem Neutralisieren mit Salzsäure in der gewöhnlichen Weise als Calciumfluorid zu fällen, so enthält der Niederschlag neben Calciumfluorid und -carbonat auch Calciumvanadat; das letztere geht beim Ausziehen des geglühten Niederschlages mit verdünnter Essigsäure nur teilweise wieder in Lösung, und außerdem lösen sich mit ihm erhebliche Mengen von Calciumfluorid (3—8 %), die erst durch mehrmaliges Eindampfen der Filtrate und Abfiltrieren wieder gewonnen werden können. Der grünen Farbe der essigsauren Lösung nach zu urteilen, findet dabei auch eine teilweise Reduktion der Vanadinsäure durch die Essigsäure statt. Durch Zusatz von 3-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd zur Essigsäure läßt sich diese Reduktion verhindern, nur geht dabei wieder Calciumfluorid in Lösung, wie sich leicht nachweisen läßt. Versucht man, das in dem Calciumfluorid enthaltene Vanadat durch Auswaschen mit 20 ccm Natriumcarbonatlösung (2-proz.) und 5 Tropfen 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd schon auf dem Filter zu lösen, so ist fünfmaliges Waschen mit der erwärmten Carbonatlösung nötig, um das Vanadin vollständig zu entfernen; dabei treten natürlich Verluste an Calciumfluorid auf¹⁾.

¹⁾ Die Prüfung dieser Löslichkeitsverhältnisse wurde zum größten Teil auch quantitativ durchgeführt.

Ebensowenig wie die Fällung des Fluors als Calciumfluorid aus der vanadathaltigen Lösung führte auch die direkte Zersetzung des Vanadintrifluorids durch Schwefelsäure in Gegenwart von Quarzpulver und die Wägung des dabei sich bildenden Siliciumtetrafluorids zum Ziel.

Die Umsetzung blieb trotz mehrstündigen Kochens immer unvollständig; es wurden höchstens 75 % des im Trifluorid enthaltenen Fluors in Siliciumtetrafluorid übergeführt; der Rest blieb in dem ungelösten Rückstand. Die überstehende Lösung war grün, enthielt also dreiwertiges Vanadin; eine Reduktion der Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd und Oxydation des Vanadins war entgegen unseren Erwartungen nicht eingetreten.

In der Hoffnung, durch Zusatz eines Oxydationsmittels für das Vanadintrifluorid eine vollständige Zersetzung des Rückstandes herbeiführen zu können, gaben wir zu dem Inhalt des Zersetzungskolbens Kaliumpersulfat, erzielten aber auch damit keinen nennenswerten Erfolg. Trotzdem ließ sich leicht feststellen, daß der Rückstand noch Fluor enthielt; denn er entwickelte, mit etwas Bleisuperoxyd und Schwefelsäure gemischt, schon in der Kälte lebhaft Fluorwasserstoff. Zum Ziel führte uns schließlich ein ähnliches Verfahren, wie dasjenige, das wir auch bei der Analyse des Wolfram- und Molybdänhexafluorids in Anwendung gebracht hatten; es beruhte auf einer Kombination der beiden erwähnten Verfahren:

Die alkalische Lösung der Schmelze wird unter Zusatz von einem Tropfen Phenolphthalein mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, mit 2 ccm Natriumcarbonatlösung versetzt und nach Vorschrift siedend heiß mit Calciumchlorid gefällt. Der Niederschlag wird gut gewaschen, getrocknet, 10 Minuten mit dem Teklubrenner geglüht, fein gepulvert und zweimal mit 5-prozentiger Essigsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird, ungeachtet der ausgeschiedenen grünen und gelben Vanadinverbindungen, mit 20 ccm Wasser übergossen, mit einem Glasstabe mit Gummikappe gut verrieben, wenig erwärmt und filtriert. Ist das Filtrat trübe, so dampft man es nochmals ein, nimmt mit 10 ccm Wasser auf und filtriert nochmals. Das Filtrat muß vollkommen klar sein und sich nach dem Eindampfen vollständig in Wasser lösen. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag getrocknet, das Filter allein verascht (zur Vermeidung von Kohlen säurebildung), zusammen mit dem Niederschlag 10 Minuten über dem Bunsenbrenner geglüht und gewogen. Dies Calciumfluorid enthält 3—5 % Vanadin und ist daher gelb gefärbt.

Nach der Wägung wird der Inhalt des Tiegels in einem Achatmörser staubfein gepulvert. Ein Teil davon, etwa 0.3—0.4 g, wird

zur Fluorbestimmung in den Apparat von Fresenius gebracht und läßt sich in diesem ohne Schwierigkeit zersetzen. Das Fluor wird als Siliciumtetrafluorid gewogen. Aus der angewandten Menge des geglühten Niederschlages und dem gefundenen Siliciumtetrafluorid wird der Gesamtfluorgehalt der Substanz berechnet.

0.6127 g Sbst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 11.33 ccm 10-n. KMnO_4 ; 200 ccm ergaben 0.3573 g SiF_4 .

0.8808 g Sbst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 16.44 ccm 10-n. KMnO_4 ; 200 ccm ergaben 0.5129 g SiF_4 .

Ber. V 47.32, F 52.68.

Gef. » 47.34, 47.78, » 53.12, 53.04.

Eigenschaften: Vanadintrifluorid ist in Wasser fast unlöslich; ebenso ist es in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Essigsäureanhydrid, Eisessig, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in den wasserfreien anorganischen Chloriden unlöslich. Mit Natronlauge färbt es sich schwarz. Sein Schmelzpunkt liegt über 800° ; es sublimiert erst bei heller Rotglut. Das spezifische Gewicht wurde in Toluol bestimmt und bei 19° zu 3.3628 gefunden.

2. Vanadintetrafluorid, VF_4 .

Läßt man wasserfreie Flußsäure in der Kälte auf Vanadintetrachlorid einwirken, so erhält man Vanadintetrafluorid. Für die Darstellung des Vanadintetrafluorids eignet sich folgende Anordnung der Apparatur:

In einem Platin-Erlenmeyerkolben von 500 ccm Inhalt mit Schliff, auf welchen ein senkrecht Kührohr aus Platin paßt, werden unter Kühlung in einer Kohlensäure-Alkohol-Mischung aus der Vorratsbombe 129 g wasserfreie Flußsäure gegossen und dann unter Umschwenken 40 g frisch destilliertes, ebenfalls gekühltes Vanadintetrachlorid zugegeben. Es ist dabei auf gute Kühlung des Platin-Erlenmeyerkolbens zu achten, da die Reaktion andernfalls so plötzlich und unter so bedeutender Wärmeentwicklung eintreten kann, daß Ströme von HCl -, HF - und VCl_4 -Dämpfen entweichen, die ein Weiterarbeiten unmöglich machen. Ist alles Vanadintetrachlorid zugegeben, so setzt man das Platinkührohr auf, das von einer weiten, mit einer Alkohol-Kohlensäure-Mischung beschickten Glasröhre umschlossen ist. (Das Glasrohr selbst trägt als Wärmeschutz noch eine Filzhülle.) Das Kührohr ist an seinem oberen Ende durch ein abwärts gebogenes Trockenrohr aus Kupfer verschlossen, das mit Kaliumfluorid gefüllt ist. Nun läßt man die Badtemperatur steigen. Die Reaktion setzt bei -28° allmählich ein und wird durch gelegentliches Umschwenken des Erlenmeyers befördert;

erreicht man im Laufe von etwa 2 Stunden 0° , so ist die Hauptreaktion beendet. Nun ersetzt man das Alkoholbad durch ein Wasserbad, dessen Temperatur allmählich auf $20-25^{\circ}$ gebracht wird, und hält die Flußsäure solange im Sieden (1—2 Stunden), bis die Salzsäure-Entwicklung aufhört. Alsdann entfernt man die Kältemischung aus dem Kühler und kocht die überschüssige Flußsäure fort. Die letzten Reste der Flußsäure vertreibt man durch einen trocknen Kohlensäure- oder Stickstoffstrom in einem Bad von etwa 50° . Ausbeute 97 % der Theorie.

Die Analyse wurde in derselben Weise ausgeführt wie bei dem Vanadintrifluorid, nur wurde Vanadintetrafluorid in 20 ccm 10-prozentiger Natronlauge mit 15 Tropfen 3-prozentigem Wasserstoffsperoxyd im geschlossenen Platin-Erlenmeyer gelöst.

0.6317 g Sbst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 10.1 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄; 200 ccm Lösung ergaben 0.4114 g SiF₄.

0.9209 g Sbst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 14.77 ccm $\frac{1}{40}$ -KMnO₄; 200 ccm Lösung ergaben 0.6006 g SiF₄.

VF₄. Ber. V 40.25, F 59.75.
Gef. » 40.93, 41.06, » 59.32, 59.41.

Eigenschaften: Das so dargestellte Vanadintetrafluorid ist ein braungelbes, lockeres Pulver, das äußerst hygroskopisch ist und an der Luft zu einer blauen Flüssigkeit zerfließt. In Wasser ist es mit blauer Farbe leicht löslich; mit tiefgrüner Farbe löst es sich in Aceton, mit blaugrüner Farbe in Eisessig und unter Gasentwicklung und Verfärbung in Phosphoroxchlorid; im letzten Fall wird das Vanadintetrachlorid zunächst tiefrot, löst sich dann aber vollkommen farblos. In Sulfurylchlorid, Siliciumtetrachlorid, Alkohol und Chloroform ist es schwer löslich, in den übrigen beim Trifluorid angeführten Lösungsmitteln unlöslich. Das spezifische Gewicht des Vanadintetrafluorids wurde unter Toluol bei 23° zu 2.9749 bestimmt.

Bei dem Versuch, den Schmelzpunkt des Tetrafluorids in üblicher Weise zu bestimmen, zeigte es sich, daß die Substanz bei ca. 200° anfängt, das Glas rotbraun zu färben; es tritt also eine Zersetzung resp. eine Umsetzung mit dem Glas ein. Bei 325° fand eine heftige Gasentwicklung statt, die das kleine Schmelzpunktröhrchen zertrümmerte.

Um eine Erklärung für diese Erscheinungen zu erhalten, haben wir das Vanadintetrafluorid in einem Platinrohr mit Glasvorlage im Stickstoffstrom erhitzt. Bei ca. 325° begann das Tetrafluorid sich zu zersetzen. In der mit Alkohol-Kohlensäure-Mischung gekühlten Vorlage verdichtete sich ein weißer, krystallisierter Körper, dessen Lösung Kaliumpermanganat nicht entfärbte, das Vanadin also in seiner fünf-

wertigen Form enthielt. Dieses weiße Produkt konnte später als Vanadinpentafluorid identifiziert werden. Als Rückstand hinterblieb reines Vanadintrifluorid. Oberhalb 325° zerfällt also das Vanadintetrafluorid in Vanadintrifluorid und Vanadinpentafluorid.

3. Vanadinoxydifluorid, VOF_2 .

Darstellung: Die Darstellung des Vanadinoxydifluorids aus Vanadinoxydibromid ist vollkommen analog derjenigen des Vanadintrifluorids (S. 2540) aus Vanadintrichlorid. Man erhitzt zunächst langsam auf 150—200°, um eine Zersetzung zu vermeiden; nach 1—1½ Stunden geht man mit der Temperatur auf 600—700° und hält das Platinrohr etwa 6 Stunden auf dunkler Rotglut. Nachdem man im Flußsäurestrom hat erhalten lassen, vertreibt man die überschüssige Flußsäure durch den Stickstoffstrom. Das Produkt im Schiffchen ist gelb, ein Sublimat ist nur in geringen Mengen vorhanden. Ausbeute ca. 94% der Theorie.

Die Analyse wurde ebenfalls genau wie bei dem Vanadintrifluorid ausgeführt und ergab folgende Zahlen:

1. 1.2760 g Sbst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 24.33 ccm n_{10}° - KMnO_4 ; 200 ccm Lösung ergaben 0.5060 g SiF_4 .

2. 0.9817 g Sbst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 18.66 ccm n_{10}° - KMnO_4 ; 200 ccm Lösung ergaben 0.3874 g SiF_4 .

VOF_2 . Ber. V 48.67, F 36.12.

Gef. » 48.83, 48.66, » 36.12, 35.94.

Das Vanadinoxydifluorid ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und den übrigen, früher genannten Lösungsmitteln; etwas löslich ist es in Aceton.

Das spezifische Gewicht wurde unter Toluol bestimmt und ergab bei 19° den Wert 3.3956.

4. Vanadinoxytrifluorid, VOF_3 .

a) Darstellung aus Vanadinoxytrichlorid: Sie geschieht in gleicher Weise wie diejenige des Vanadintetrafluorids (S. 2544). Auf 40 g Vanadinoxytrichlorid verwendet man etwa 120 g wasserfreie Flußsäure. Die Reaktion ist nach etwa 4½ Stunden beendet. Ausbeute ca. 98%.

Die Analyse des erhaltenen Produkts wurde genau wie diejenige des Vanadintetrafluorids ausgeführt.

1. 0.7213 g Sbst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 11.59 ccm n_{10}° - KMnO_4 ; 200 ccm Lösung ergaben 0.3594 g SiF_4 .

2. 0.9381 g Sbst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 15.1 ccm n_{10}° - KMnO_4 ; 200 ccm Lösung ergaben 0.4695 g SiF_4 .

VOF₃. Ber. V 41.22, F 45.89.
Gef. » 41.13, 41.21, » 45.38, 45.59.

Eigenschaften: Das Vanadinoxytrifluorid ist gelblichweiß, sehr hart und scheidet sich in Krusten ab. Es ist äußerst hygroskopisch und zerfließt an der Luft zu einer braungelben Lösung. Glas wird von Vanadinoxytrifluorid bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen sofort unter Abscheidung von rotem Vanadinpentoxyd angegriffen. In Wasser ist das Fluorid leicht löslich; die Lösung ist intensiv gefärbt. Phosphoroxychlorid löst es unter Gasentwicklung. Die Lösung ist bleibend bordeauxrot gefärbt, zum Unterschied vom Vanadintetrafluorid. In Chloroform und Essigsäureanhydrid ist es erst beim Kochen löslich; schwer löslich ist es auch in Phosphortrichlorid und Arsenichlorid, unlöslich in den übrigen oben erwähnten Lösungsmitteln.

Beim Erhitzen in Glasröhrchen zersetzt sich das Vanadinoxytrifluorid mit dem Glas bei etwa 132° unter Abscheidung von rotem Vanadinpentoxyd. Die Substanz wird allmählich schwarz, schmilzt dann bei ca. 300° und siedet bei 480°. Reines Vanadinoxytrifluorid läßt sich im Sauerstoffstrom schon bei 130° sublimieren.

Das spezifische Gewicht wurde ebenfalls unter Toluol bestimmt und ergab bei 20.5° den Wert 2.4591.

b) **Darstellung aus Vanadintrifluorid und Sauerstoff.** Ebenso wie das Vanadintrichlorid in Vanadinoxytrichlorid, geht auch das Vanadintrifluorid in Vanadinoxytrifluorid beim Erhitzen im Sauerstoffstrom über. Man benutzt mit Vorteil folgende Apparatur: Ein einseitig geschlossenes Platinrohr (7 cm lang, 1.2 cm weit) trägt an seiner Öffnung einen Schliff, in welchen ein unten entsprechend erweitertes, 12 cm langes, 8 cm weites Platinrohr eingepaßt ist; das letztere ist auf 8 cm seiner Länge mit einer Bleischlange zur Kühlung umgeben; in seine obere Öffnung ist ein T-Stück aus Platin mit Siegellack eingedichtet, dessen seitlicher Schenkel eine Vorlage aus Glas mit Trockenrohr trägt. Durch den geraden zweiten Schenkel führt ein enges Platinröhrchen bis auf den Boden des einseitig geschlossenen Platinrohres und ist mittels eines Stückchen Gummischlauches eingedichtet. Nachdem man das weite Rohr mit etwa 2 g Vanadintrifluorid beschickt hat, wird durch das enge Platinröhrchen trockner Sauerstoff in ziemlich lebhaftem Strome eingeleitet. Nach 5 Minuten erhitzt man das weite Rohr langsam mit einem Bunsenbrenner und kühlt gleichzeitig die Vorlage mit einer Eis-Kochsalz-Mischung. Die Reaktion tritt erst bei Rotglut ein. Man sublimiere nicht zu schnell, damit nicht zuviel Vanadinoxytrifluorid mit dem Sauerstoffstrom in die Vorlage gerissen wird. Nach ¾ Stunden

ist alles Vanadintrifluorid in Vanadinoxytrifluorid übergeführt, das sich in dem engeren Rohr zum größten Teile unter der Bleischlange als gelblich-weiße, sehr harte Kruste abgesetzt hat. Im Rückstand findet sich gewöhnlich etwas Vanadinpentoxyd (1—1.6 %); in der Vorlage setzt sich etwas mitgerissenes Vanadinoxytrifluorid ab. Ausbeute ca. 98 % der Theorie.

0.8181 g Subst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 12.87 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. 200 ccm Lösung ergaben 0.4004 g SiF₄.

VOF₃. Ber. V 41.22, F 45.89.

Gef. » 40.27, » 44.58.

5. Vanadinpentafluorid.

Die Beobachtungen, welche beim Erhitzen des Vanadintetrafluorids im Stickstoffstrom gemacht worden waren, zeigten den Weg für die Darstellung des Vanadinpentafluorids.

Darstellung: 9 g Vanadintetrafluorid werden unter Abschluß von Feuchtigkeit in ein 60 cm langes, 0.7 cm weites Platinrohr gefüllt, welches sich in einem elektrisch heizbaren Röhrenofen befindet. Der Ofen wird vor dem Einbringen der Substanz mit Hilfe von Regulierwiderständen mit einem Thermoelement in dem Intervall von 200—700° geeicht. Über das 6—7 cm aus dem Ofen herausragende Ende des langen Platinrohres ist ein kürzeres, 25 cm weites Rohr derselben Art als Vorlage geschoben. Dasselbe dient zur Aufnahme des entstehenden Vanadinpentafluorids und ist mit einem Kühler aus Glas versehen, der während des ganzen Verlaufs der Reaktion mit Alkohol-Kohlensäure-Mischung von —79° gefüllt bleibt. Durch ein Trockenrohr ist die Apparatur nach außen hin vor dem Eindringen von Feuchtigkeit geschützt. Ein nach 1. von Sauerstoff befreiter und gut getrockneter Stickstoffstrom wird, zunächst ohne Erwärmen, über das Vanadintetrafluorid geführt, um die Luft vollkommen aus dem Apparat zu vertreiben (ca. 20 Blasen pro Minute). Nach $\frac{1}{2}$ Stunde schaltet man den Heizstrom des Ofens ein und geht mit der Temperatur des Ofens durch Regulieren des Widerstandes erst langsam auf 300° und dann allmählich auf 600°. Ein plötzliches starkes Erwärmen bewirkt oft das Herausschleudern des sehr feinpulverigen Vanadintetrafluorids. Der Zerfall des Tetrafluorids tritt schon bei 325° ein; doch ist die Bildung von Vanadinpentafluorid bei dieser Temperatur noch äußerst gering. Auf 650° hält man den Ofen etwa 2 $\frac{1}{2}$ Stunden. Danach läßt man im Stickstoffstrom erkalten, ohne die Kühlung der Vorlage zu unterbrechen; das weite Platinrohr wird abgenommen und der Inhalt, möglichst noch kalt, unter Abschluß von Feuchtigkeit in ein Plattingeß mit eingeschliffenem Kupferstopfen gefüllt. Das Produkt

ist rein weiß; als Rückstand im Rohr bleibt grüngelbes, vollkommen einheitliches Vanadintrifluorid. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Analyse: Die Analyse, welche genau wie bei Vanadintetrafluorid ausgeführt wurde, ergab folgende Werte:

1. 0.7851 g Sbst. in 250 ccm gelöst; 100 ccm Lösung verbrauchten 21.9 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. 150 ccm Lösung ergaben 0.4164 g SiF₄.

2. 0.9121 g Sbst. in 250 ccm gelöst; 100 ccm Lösung verbrauchten 25.33 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. 150 ccm Lösung ergaben 0.4850 g SiF₄.

VF₅. Ber. V 35.02, F 64.98.

Gef. » 35.70, 35.55, » 64.41, 64.58.

Eigenschaften: Das Vanadinpentafluorid ist die einzige, bis jetzt bekannte Vanadinverbindung, bei welcher 5 Halogenatome an ein Vanadinatom gebunden sind. In seinen Eigenschaften unterscheidet es sich daher auch wesentlich von den übrigen Halogeniden; es ist ein rein weißes Produkt, das schon bei Zimmertemperatur einen merklichen Dampfdruck besitzt. An feuchter Luft färbt es sich, infolge der Bildung von Vanadinoxyfluoriden, gelb; man bewahrt es deshalb bei 0° in einem gut verschlossenen Platinröhrchen auf. Glas wird langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen unter Abscheidung von roter Vanadinsäure angegriffen. In Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton und Ligroin ist es mit gelber bis rotgelber Farbe leicht löslich, Toluol und Äther werden zersetzt unter Bildung einer grünen Lösung; der Rückstand ist schwarz. Im Schwefelkohlenstoff ist Vanadinpentafluorid unlöslich.

Sein spezifisches Gewicht wurde unter dieser Flüssigkeit bei 19° zu 2.1766 gefunden.

Erhitzt man Vanadinpentafluorid im geschlossenen Glasröhrchen (Schmelzpunktröhrchen), so tritt, selbst oberhalb 200°, noch kein Schmelzen ein. Dabei reagiert die Substanz aber überaus rasch und energisch mit den Wänden des Röhrchens, rotes Vanadinpentoxyd und Siliciumtetrafluorid bildend, welches das Röhrchen zum Springen bringt.

Der Siedepunkt des Vanadinpentafluorids wurde nach der von A. Smith und W. C. Menzies¹⁾ beschriebenen Methode in Paraffinöl bestimmt und bei 758 mm zu 111.2° (korr.) gefunden.

Zusammenfassung. Für das noch unbekannte Vanadintrifluorid, Vanadintetrafluorid, Vanadinoxydifluorid, Vanadinoxytrifluorid und Vanadinpentafluorid werden Verfahren zur Darstellung beschrieben; auch werden deren wichtigste Eigenschaften und Beziehungen zu einander mitgeteilt.

¹⁾ C. 1910, II, 1435; Am. Soc. 32, 897—905.