

Schwefelsäure einen dunkelblauen Niederschlag des Sulfats. Diese Farbe schlägt aber beim Erwärmen schnell in Grün um, wegen Verwandlung des Nigranilinsalzes in das grüne Emeraldinsalz. Man kann die gleichzeitige Entstehung von Chinon bei dieser Umwandlung leicht feststellen, wenn man die Nigranilinbase entweder in Substanz oder auf baumwollener Faser mit verdünnter Schwefelsäure ein oder zwei Minuten lang kocht.

Leeds [England], The University.

333. Wilhelm Prandtl und Hermann Manz:

Über die Einwirkung von Calciumfluorid auf Vanadinpentoxyd.

[Mitteil. aus dem Chem. Laborat. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 12. August 1911.)

Prandtl und Bleyer haben vor längerer Zeit¹⁾ beobachtet, daß Vanadinpentoxyd durch Aluminium allein mit Sicherheit zu Vanadinmetall von ungefähr 95% V reduziert wird, wenn man die Reduktion bei Gegenwart von Calciumfluorid vor sich gehen läßt, während man bei Abwesenheit von Calciumfluorid meist einen Regulus mit nur etwa 80% V oder nur vanadinreiche Schlacken erhält.

Es liegt nahe, die günstige Wirkung des Calciumfluorids teils in der intermediären Bildung eines leichter reduzierbaren Vanadinfluorids zu suchen, teils auch darin, daß bei Gegenwart von CaF_2 die Schlacke leichter schmelzbar wird. Wir haben nunmehr das Verhalten von Calciumfluorid zu Vanadinpentoxyd bei Rotglut näher untersucht. Wir verwendeten dabei reines, geschmolzenes und gepulvertes V_2O_5 und das Kahlbaumsche gefällte CaF_2 , nachdem wir es noch im Rössler-Ofen bis zum Sintern geglüht und dann wieder gepulvert hatten.

Wenn man Gemenge von V_2O_5 und CaF_2 im offenen Platintiegel längere Zeit auf Rotglut erhitzt, so verflüchtigt sich je nach dem Verhältnis $\text{CaF}_2 : \text{V}_2\text{O}_5$ in der Mischung ein größerer oder geringerer Teil des Vanadins. Der Verlust an V_2O_5 steigt von 12 bis 15% des ursprünglich vorhandenen V_2O_5 in der Mischung $1 \text{CaF}_2 + 1 \text{V}_2\text{O}_5$, auf etwa 30% in dem Gemisch $1 \text{V}_2\text{O}_5 + 5 \text{CaF}_2$. Genau ließen sich bei unserer einfachen Versuchsanordnung die Verluste nicht bestimmen, weil ein Teil der flüchtigen Vanadinverbindung (offenbar eines Vanadinfluorids oder -oxyfluorids) sich unter Ablagerung von nicht flüchtigem V_2O_5 an den kälteren Stellen des Tiegels zersetzte. Bedeckt man

¹⁾ B. 43, 2602 [1910].

den Platintiegel mit dem CaF_2 - V_2O_5 -Gemenge mit einem Platindeckel oder stülpt man einen zweiten Platintiegel darüber und sorgt durch Kühlung mit Luft oder Wasser dafür, daß die Bedeckung nicht ins Glühen kommt, so setzen sich auf der Innenseite des Deckels prächtig glänzende, nadelförmige Krystalle fest, welche in der Hitze dunkelbraunrot, nach dem Erkalten gelb, etwa wie Bleijodid, gefärbt sind. Es ergab sich bei zahlreichen Versuchen, daß diese Krystalle kein Fluor enthalten, sondern aus reinem Vanadinpentoxyd bestehen; sie erleiden beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure keine Gewichtsveränderung, schmelzen bei Rotglut, erstarren wie das gewöhnliche V_2O_5 und sind beim Glühen nicht flüchtig. Es bestand aber immerhin die Möglichkeit, daß dieses aus einer dampfförmigen Verbindung gebildete V_2O_5 eine neue Modifikation darstellte, zumal es bedeutend heller gefärbt ist als das aus dem Schmelzfluß krystallisierte. Wir haben deshalb Hrn. Prof. v. Groth das so dargestellte V_2O_5 zur krystallographischen Untersuchung vorgelegt, die auf seine Veranlassung von Hrn. Dr. H. Steinmetz ausgeführt wurde. Zum Vergleiche sollte eine zweite Probe von reinstem, aus dem Schmelzfluß krystallisiertem V_2O_5 dienen, das Prandtl und Bleyer zu ihren Atomgewichtsbestimmungen verwendet hatten. Wir verdanken Hrn. Dr. Steinmetz folgende Angaben:

»Die beiden Präparate von V_2O_5 unterscheiden sich nur durch die Plättchendicke und entsprechen nicht verschiedenen Modifikationen.

Es sind rechtwinklig umgrenzte, längliche Plättchen, von sehr vollkommener Spaltbarkeit (etwa wie Glimmer); eine zweite, etwas weniger vollkommene Spaltbarkeit geht senkrecht zur ersten und parallel der längeren Kante. Parallel der kürzeren Kante geht ein Faserbruch, der aber schlecht zu erkennen ist, da die Kryställchen sich unter Umständen um 180° umbiegen lassen, bevor eine Trennung in zwei Hälften erfolgt.

Nach der Aufstellung von Nordenskiöld¹⁾ entspricht die Ebene der vollkommensten Spaltbarkeit a {100}, die der zweiten b {010}, die Flächen des Faserbruches s {106}. Die Kryställchen des feinkrystallinen Präparates zeigen häufig Zwillinge nach g {011}, als Endflächen ebenfalls g oder k {013}.

Berechnet nach N.	Beobachtet
(106) : ($\bar{1}06$) = $45^\circ 14'$	c 44°
(011) : ($0\bar{1}1$) = $87^\circ 36'$	$85^\circ 20'$ und c 88°
(013) : ($0\bar{1}3$) = $35^\circ 26'$	$36^\circ 0'$.

Die Ebene der optischen Achsen ist a {100}; an den Spaltplättchen ist das Interferenzbild der Normalen zur Achsenebene gut zu beobachten.

¹⁾ Nordenskiöld, *Ofvers. K. Vet. Acad. Förh. Stockh.* **17**, 300 [1860]; *Pogg. Ann.* **112**, 160 [1861]; Groth, *Chem. Kryst. I*, 111 [1906].

Beim Erhitzen färben sich die Krystalle dunkel und nehmen nach dem Erkalten den ursprünglichen Farbenton wieder an. Dabei findet in beiden Richtungen nicht die geringste sprunghafte Veränderung der optischen Eigenschaften statt, so daß auch diese Erscheinung nicht auf einer Umwandlung beruht, sondern auf einer starken Veränderung der Lichtabsorption mit der Temperatur.*

Die Sublimation von Vanadinpentoxyd beim Erhitzen eines Gemenges von V_2O_5 und CaF_2 an der Luft beruht anscheinend auf der intermediären Bildung eines flüchtigen Vanadinfluorids oder -oxyfluorides, das dann durch den Sauerstoff und Wasserdampf der Luft in Vanadinpentoxyd und Fluorwasserstoff zerlegt wird. Zur Isolierung dieses Fluorids haben wir ein scharf getrocknetes Gemenge von $1 V_2O_5 + 5 CaF_2$ zunächst im Porzellanschiffchen in einem schwer-schmelzbaren Glasrohre in einem trocknen Luftstrom erhitzt. Dabei ging wieder Vanadin flüchtig, es bildete sich am Glase ein festhaftendes braunes bis dunkelgrünes Sublimat. Das Glasrohr wurde unter Entwicklung von Siliciumfluorid stark angegriffen. Erhitzt man das Reaktionsgemenge unter gleichen Bedingungen in trockenem, sauerstoff-freiem Stickstoff, so wird ebenfalls Vanadin verflüchtigt und das Glasrohr unter Bildung von SiF_4 angegriffen.

Wir haben deshalb das Reaktionsgemenge schließlich in einem Platinschiffchen, das sich in einem Platinrohr befand, unter Durchleiten von trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff erhitzt und die aus dem Rohre entweichenden Gase durch paraffinierte Glasröhren und durch paraffinierte Waschflaschen geleitet, die mit Wasser oder Soda-lösung beschickt waren. Zur Entfernung der letzten Spuren Wasser wurde das Platinrohr samt Inhalt unter Durchleiten von Stickstoff zu-erst gelinde erhitzt, dann wurde die Stelle, an der sich das Platin-schiffchen befand, mittels eines großen Teclu-Brenners längere Zeit auf Rotglut gehalten. Öffnet man nach dem Erkalten im Stickstoff-strome das Platinrohr, so beobachtet man am kälteren Ende ein fast farbloses, sehr zerfließliches Sublimat, das stark nach Fluorwasser-stoff riecht. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Sublimates entfärbt ebenso wie der Inhalt der Waschflaschen Permanganatlösung, enthält also vierwertiges Vanadin. Aus dem Permanganat-Verbrauch und aus der Bestimmung von Vanadin und Fluor in der Lösung des flüchtigen Stoffes müßte sich seine Formel ermitteln lassen. Die Er-gebnisse der Analysen waren jedoch bei verschiedenen Versuchen starken Schwankungen unterworfen und deuteten nicht auf eine ein-heitliche Verbindung hin; vielleicht entsteht ein Gemenge von VOF_3 , VOF_2 und fluorärmeren Oxyfluoriden. Die Bildung von Fluoriden des vierwertigen Vanadins muß mit einer Entwicklung von freiem Fluor verbunden sein, dessen Nachweis neben fünfwertigem Vanadin

allerdings schwer einwandfrei zu führen ist. Indessen deutet auf das Auftreten von freiem Fluor vielleicht die Tatsache hin, daß das Platin an den erhitzten Stellen unter dem Einfluß der Fluoriddämpfe angeraut wird.

Es ist nicht unsere Absicht, die bei der Einwirkung von Calciumfluorid auf Vanadinpentoxyd gebildeten Vanadinfluoride eingehender zu untersuchen.

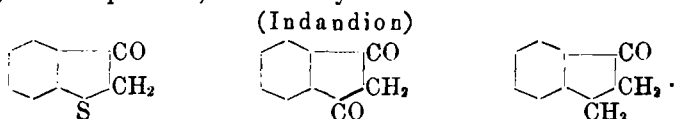
München, im August 1911.

334. E. Noelting und A. Herzbaum: Über die Kondensationsprodukte der Isatinsäure mit Oxy-thionaphthen, Indandion und Indanon.

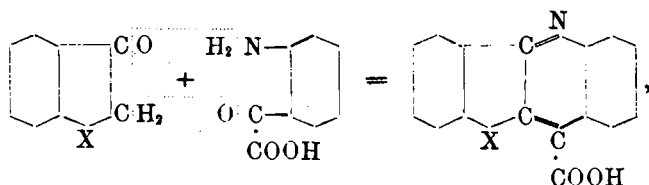
(Eingegangen am 12. August 1911.)

Isatin in alkalischer Lösung, mit anderen Worten isatinsaures Natrium, reagiert mit Indoxyl unter Bildung des Natriumsalzes des sogen. Flavindins, einer Chindolincarbonsäure¹⁾. Genau wie das Indoxyl verhalten sich der Isatinsäure gegenüber

Oxy-thionaphthen, Diketohydrinden und Indanon



Man erhält die Natriumsalze der Thiochindolin-carbonsäure, Chinolylen-phenylen-ke-ton-carbonsäure und Chinolylen-phenylen-methan-carbonsäure nach der allgemeinen Gleichung:



wo X = NH, S, CO und CH₂ sein kann.

Durch Abspaltung von Koblenssäure gewinnt man aus diesen Carbonsäuren das Thiochindolin²⁾, das Chinolylen-phenylen-ke-ton und

¹⁾ B. A. S. F. vergl. Noelting und Steuer, B. 43, 3512 [1910].

²⁾ Noelting und Steuer, B. 43, 3512 [1910].