Über Vanadinsäureester und einige andere organische Vanadinverbindungen.

Von

WILHELM PRANDTL und LUDWIG HESS.

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung.

Das Vanadin ist ein Element der fünften Gruppe des periodischen Systems, das erste Homologe des Phosphors in der dritten Periode. Die Ähnlichkeit zwischen Vanadin und Phosphor macht sich aber nur in solchen Verbindungen bemerkbar, in denen die beiden Elemente fünfwertig auftreten; in seinen niederen Oxydationsstufen gleicht das Vanadin vor allem dem zwei- und dreiwertigen Chrom, seinem Nachbarlement mit dem nächst höheren Atomgewicht. Aber auch das fünfwertige Vanadin der Vanadinsäure zeigt noch eine gewisse Ähnlichkeit mit dem sechswertigen Chrom der Chromsäure, eine Ähnlichkeit, welche bekanntlich schon dem ersten Entdecker des Vanadins im Vanadinit von Zimapan, ANDRES DEL RIO, verhängnisvoll wurde und auch BERZELIUS veranlaßte, den beiden Säuren analoge Formeln zuzuschreiben. Man kann sagen, die Vanadinsäure nimmt eine vermittelnde Stellung zwischen der Phosphorsäure und der Chromsäure ein; in ihrem äußeren Formelbild gleichen die Vanadate den Phosphaten, in ihrem chemischen Verhalten erinnern sie an die Chromate.

Von seinen oxydierenden Wirkungen abgesehen, zeigt das Vanadinpentoxyd einen ganz anderen chemischen Charakter als das Phosphorpentoxyd. Während letzteres sich mit Wasser äußerst lebhaft verbindet und mehrere wohldefinierte und sehr beständige Hydrate bzw. Säuren bildet, ist Vanadinpentoxyd in Wasser nur sehr wenig löslich und zeigt keine Neigung zur Bildung bestimmter Hydrate. Durch Ansäuern von Alkalivanadatlösungen, z. B. mit Salpetersäure, erhält man gequollene Vanadinsäurehydrate mit unbestimmtem Wassergehalt, die leicht in wasserfreies Pentoxyd übergehen. Auch die Salze, die sich von den beiden Pentoxyden ableiten, zeigen bei aller Ähnlichkeit der äußeren Form tiefgreifende

Unterschiede im chemischen Verhalten, vor allem in ihrem Verhalten gegen Wasser und Wasserstoffionen:

Vom Phosphorpentoxyd leiten sich ab:

Drei Reihen von *Orthophosphaten*, Me_3PO_4 , Me_2HPO_4 und MeH_2PO_4 , von denen die beiden ersteren Hydrolyse erleiden unter Bildung von MeH_2PO_4 ;

zwei Reihen von *Pyrophosphaten*, $\text{Me}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Me}_3\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, welche durch Hydrolyse in saure Orthophosphate übergehen;

Metaphosphate, $(\text{MePO}_3)_n$, in zahlreichen Isomeren; sie liefern bei der Hydrolyse primäre Orthophosphate;

Polyphosphate, die noch nicht näher untersucht sind, die aber bei der Hydrolyse jedenfalls in saure Orthophosphate übergehen.

Vom Vanadinpentoxyd leiten sich ab:

Eine Reihe *Orthovanadate* Me_5VO_4 , welche durch Wasser bzw. H^+ -Ionen in Pyro-, Meta- und Hexavanadate übergeführt werden;

eine Reihe *Pyrovanadate*, $\text{Me}_4\text{V}_2\text{O}_7$, welche durch Wasser bzw. H^+ -Ionen in Meta- und Hexavanadate übergeführt werden;

eine Reihe *Metavanadate* $(\text{MeVO}_3)_3$ bzw. $\text{Me}_3\text{V}_3\text{O}_9$, welche durch H^+ -Ionen in Hexavanadate übergehen;

Hexavanadate, $\text{Me}_4\text{V}_6\text{O}_{17}$, $\text{Me}_3\text{HV}_6\text{O}_{17}$ usw., welche schließlich unter Abscheidung von Vanadinpentoxyd hydrolysiert werden.

Unter der Einwirkung von Wasser bzw. Wasserstoffionen gehen also alle Phosphate schließlich in Orthophosphate (oder Monophosphate) über, die Orthovanadate umgekehrt in Polyvanadate, oder mit anderen Worten, die Polyphosphate¹ erleiden Hydrolyse zu Monophosphaten, die Monovanadate Kondensation zu Polyvanadaten. Der Übergang der Metavanadate in Hexavanadate ist ganz analog dem Übergang der neutralen Chromate in Dichromate, die Abscheidung von Vanadinpentoxyd aus sauren Vanadatlösungen der Bildung von Chromtrioxyd aus angesäuerten Chromatlösungen.

Die eben entwickelte Anschauung über die Vanadate und ihr Verhalten gegen Wasser und Säuren gründet sich auf die Untersuchungen P. DÜLLBERGS;² sie wurde bestätigt durch die Untersuchungen des einen von uns über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten,³ und auch die Ergebnisse der nachfolgenden Arbeit über Vanadinsäureester stehen damit in völligem Einklang.

I. Allgemeiner Teil.

Über Vanadinsäureester liegt bisher nur eine einzige Untersuchung, aus dem Jahre 1887, vor. JOHN A. HALL⁴ hat durch

¹ Worunter hier Pyro-, Meta- und eigentliche Polyphosphate verstanden werden.

² *Ztschr. phys. Chem.* 45 (1903), 129.

³ *Z. anorg. Chem.* 73 (1911), 223; 79 (1913), 97.

⁴ *Journ. Chem. Soc. London* 51 (1887), 751—55.

Einwirkung von Halogenalkylen auf Silbervanadat den Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylester der Orthovanadinsäure dargestellt, aber anscheinend nur in sehr kleinen Mengen; Ester der Pyrovanadinsäure konnte er nicht in reinem Zustand erhalten, Meta- und Hexavanadinsäureester hat er überhaupt nicht beobachtet. Bei Versuchen, Verbindungen der Vanadinsäure mit Borsäure darzustellen, hat der eine von uns¹ vor etwa 9 Jahren Vanadinpentoxyd mit Bortrioxyd zusammengeschmolzen und aus dem gepulverten Reaktionsprodukt die freie Borsäure durch Alkoholdampf abgetrieben; es zeigte sich, daß sich die Borsäure fast vollständig verjagen läßt, und daß man schließlich eine alkoholische Vanadinsäureäthylesterlösung erhält, die in der Hitze farblos, bei Zimmertemperatur schön orangegelb gefärbt ist, und aus der sich beim Verdunsten ein fester Ester in hellgelben Flocken ausschied, der nach seiner Bildung und Zusammensetzung jetzt als der Ester der Hexavanadinsäure ($C_2H_5)_3HV_6O_{17} \cdot 4H_2O$ zu bezeichnen ist. Nachdem schon BERZELIUS angibt, daß das Vanadinpentoxyd in Alkohol unlöslich ist, und in die Richtigkeit dieser Angabe bei der Schwerlöslichkeit der Vanadinsäure in Wasser kein Zweifel gesetzt wurde, schien es, als ob bei der Bildung jener alkoholischen Lösung die Borsäure oder ein Borsäureester die Esterifizierung der Vanadinsäure bewirkt habe; dies ist aber nicht der Fall.

Wir haben gefunden, daß fein gepulvertes Vanadinpentoxyd sich bei andauerndem Kochen in zahlreichen Alkoholen mehr oder weniger beträchtlich auflöst, und daß man aus den in der Hitze farblosen, bei Zimmertemperatur aber rotgelb gefärbten Lösungen durch fraktionierte Destillation im Vakuum oder durch Konzentration und Abkühlung Ester der Ortho-, Meta- und Hexavanadinsäure erhalten kann. Die Darstellung, die Untersuchung und die Eigenschaften der einzelnen Vanadinsäureester werden im speziellen Teil (s. S. 117) ausführlich beschrieben. Hier sollen nach einer Übersicht über die von uns in reinem Zustande erhaltenen Verbindungen und ihre wichtigsten physikalisch-chemischen Konstanten nur das allgemeine Verhalten der Vanadinsäureester und ihre Beziehungen zueinander besprochen werden.

Die Bildung des Orthovanadinsäuremethylesters $(CH_3)_3VO_4$ konnte zwar beobachtet werden (s. S. 126), es gelang wegen seiner Zer-

¹ W. PRANDTL, vgl. Gmelin-Kraut's Handbuch d. anorg. Chem., 7. Aufl., Bd. III, 2. Abt., S. 86 u. 91.

setzlichkeit aber nicht, ihn zu isolieren; auch HALL konnte ihn nicht erhalten.

Orthovanadinsäureester.

	Aggregatzustand	Dichte bei 15°	Siedepunkt	
			° C	bei mm Hg
Äthylester (C ₂ H ₅) ₃ VO ₄	hellgelbe Flüssigkeit	1.167	108	26
n-Propylester (C ₃ H ₇) ₃ VO ₄	„	1.088	143	24
Butylester { (C ₄ H ₉) ₃ VO ₄ {	normal-	—	175	22
	iso-	1.033	153.5	19.5
Amylester { (C ₅ H ₁₁) ₃ VO ₄ {	tertiär	farblose Kristalle, Smp. 45—47°	—	32
	iso-	hellgelbe Kristalle, Smp. ca. 70°	—	185—187
		farblose Flüssigkeit	0.993	161
			187	19

Bei gewöhnlichem Druck sind die Ester nicht unzersetzt destillierbar.

In organischen Lösungsmitteln, wie absolutem Alkohol, Äther, Benzol, Toluol usw., sind die Orthovanadinsäureester klar löslich; einige von ihnen verändern sich am Lichte, durch Wasser werden sie alle zersetzt. Bei der Einwirkung von wenig Wasser, das man in Form von wasserhaltigem Alkohol zusetzt, liefern sie hellgelbe Niederschläge von Metavanadinsäureestern, mit etwas mehr Wasser gelbrote Lösungen von Hexavanadinsäureestern; auf Zusatz von reinem Wasser erhält man beim Erhitzen intensiv gelbrote Lösungen von kolloidaler Vanadinsäure.

Es fällt auf, daß ein Teil der Orthovanadinsäureester gelb gefärbt ist, während andere (der tertiäre Butyl- und der tertiäre Amylester) ganz farblos sind. Letztere sind gegen Wasser viel beständiger als die anderen, sie werden durch Wasser nur langsam und erst bei längerer Einwirkung gelb gefärbt. Es ist deshalb anzunehmen, daß in ganz reinem Zustande alle Orthovanadinsäureester ebenso wie die Orthovanadate farblos sind; die gelb gefärbten Orthovanadinsäureester verdanken ihre Farbe einem geringen Gehalte an Hexavanadinsäureester, der durch unvermeidliche Spuren von Wasser erzeugt wurde, z. B.:

und sich auch durch wiederholte Destillation nicht entfernen läßt. Sie sind als Gemische von farblosem Orthovanadinsäureester mit wenig gelbrotem Hexavanadinsäureester zu betrachten, welche konstante Siedepunkte besitzen.

Das Molekulargewicht der Orthovanadinsäureester wurde be-

stimmt durch die Beobachtung des Gefrierpunktes ihrer Lösungen in Benzol und der einfachen Formel entsprechend gefunden.

Pyrovanadinsäureester konnten wir nicht beobachten, auch nicht, als wir nach dem Verfahren von HALL Äthylbromid auf Silberpyrovanadat einwirken ließen; wir erhielten dabei nur Orthovanadinsäureäthylester (s. S. 122). Es ist auch HALL nicht gelungen, eine Verbindung darzustellen, die mit einiger Wahrscheinlichkeit als Pyrovanadinsäureester bezeichnet werden könnte.

Metavanadinsäureester (Trivanadinsäureester)

entstehen, wie schon erwähnt, durch Einwirkung kleiner Mengen Wasser auf die Orthovanadinsäureester:

Sie werden auch erhalten, wenn man die durch Kochen von Vanadinpentoxyd bereiteten alkoholischen Lösungen durch Verdampfen konzentriert und dann abkühlt. Es wurden dargestellt:

hellgelbe Pulver, welche sich an der Luft rasch verändern und beim Erhitzen sich zersetzen, ohne zu schmelzen.

Die Molekulargewichte der Metavanadinsäureester in Phenollösung wurden nach der Gefrierpunktmethode bestimmt und im Einklang mit den angegebenen Formeln gefunden. Da DÜLLBERG aus Leitfähigkeitsbestimmungen und kryoskopischen Beobachtungen auch für die Alkalimetavanadate die allgemeine Formel $\text{R}_3\text{V}_3\text{O}_9$ festgestellt hat, hat die Bezeichnung „Metavanadat“ eigentlich keinen rechten Sinn mehr. Wir schlagen deshalb vor, die Metavanadate als Trivanadate zu bezeichnen (eine Verwechselung mit den alten Trivanadaten, die jetzt als saure Hexavanadate bezeichnet werden müssen, dürfte wohl nicht mehr zu befürchten sein). Diese Bezeichnung läßt die Beziehung der Metavanadate zu den Hexavanadaten erkennen, welche letztere sonst folgerichtig als Dimetavanadate bezeichnet werden müßten.

Die Trivanadinsäureester sind sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit; sie lassen sich infolgedessen nur schwierig ganz rein darstellen. Sie gehen mit Wasser über in Hexavanadinsäureester und weiterhin in Vanadinsäure und Alkohol:

Es ist anzunehmen, daß die Trivanadinsäureester ebenso wie die Trivanadate farblos oder doch nur schwach gelblich gefärbt sind und daß sie ihre gelbe Farbe nur einem unvermeidlichen Gehalt an Hexavanadinsäureester verdanken.

Hexavanadinsäureester

lassen sich nicht in reinem Zustande darstellen; sie sind Produkte der Einwirkung von Wasser auf Ortho- und Trivanadinsäureester. Diese Reaktion läßt sich aber nicht auf einem bestimmten Punkte festhalten; man erhält feste Gemische von Tri- und Hexavanadinsäureestern mit kolloidaler Vanadinsäure, die sich nicht trennen lassen und überdies rasch Zersetzung erleiden unter Bildung von niederen Vanadinoxyden und Oxydationsprodukten des Alkohols. Die Existenz der Hexavanadinsäureester wird aber bewiesen durch die gelbrote Farbe ihrer alkoholischen Lösungen, welche die gleiche ist wie die der Alkalihexavanadatlösungen, und durch das Verhalten dieser Lösungen beim Erwärmen.

Die genetischen Beziehungen der Ester der verschiedenen Vanadinsäuren untereinander machen es verständlich, daß beim Kochen von Vanadinpentoxyd mit einem Alkohol stets Lösungen erhalten werden, die den Ortho-, Tri- und Hexavanadinsäureester des angewendeten Alkohols gleichzeitig enthalten, z. B.:

Wenn es gelänge, das bei der Reaktion entstehende Wasser zu beseitigen, ohne die übrigen Teilnehmer der Reaktion zu verändern, so müßte man schließlich zu reinen Orthovanadinsäureestern gelangen. Die Entfernung des Wassers ist am leichtesten möglich bei den Alkoholen, deren Siedepunkt höher als der des Wassers liegt; aber mit steigender Temperatur macht sich die oxydierende Wirkung des Vanadinpentoxyds unangenehm bemerkbar.

Verhalten der alkoholischen Vanadinsäureesterlösungen beim Erhitzen.

Wohl die bemerkenswerteste Eigenschaft aller Vanadinsäureester ist die, daß ihre alkoholischen Lösungen, die man durch längeres Kochen von Vanadinpentoxyd mit dem betreffenden Alkohol erhält, bei Zimmertemperatur schön rotgelb gefärbt sind, etwa wie eine Kaliumdichromatlösung, beim Erwärmen aber heller und heller

gelb und schließlich farblos werden. Beim Abkühlen geht der Farbwechsel in umgekehrter Richtung vor sich; die Entfärbung und Gelbfärbung bei abwechselndem Erhitzen und Abkühlen läßt sich an ein und derselben Lösung beliebig oft beobachten. Wir haben diese auffallende Erscheinung an dem am leichtesten zugänglichen Äthylester bzw. an dessen äthylalkoholischer Lösung eingehend untersucht und haben auch eine befriedigende Erklärung dafür gefunden.

Von vornherein war anzunehmen, daß der Farbwechsel durch den Übergang von rotgelbem Hexavanadinsäureester in farblosen Tri- oder Orthovanadinsäureester¹ bedingt wird, und es war nur die Frage zu beantworten, wodurch dieser Übergang herbeigeführt wird, ob durch die Temperatursteigerung an sich oder durch eine andere Ursache. In den gefärbten Lösungen muß ein Gleichgewicht zwischen Tri- und Hexavanadat bestehen, denn die Reaktion:

ist umkehrbar. Die gefärbte Lösung kann nur dann farblos werden, wenn das bei der Trivanadatbildung freiwerdende Wasser beseitigt wird. Es wird durch den überschüssigen Alkohol gebunden, und zwar mit steigender Temperatur immer vollständiger; deshalb tritt beim Erwärmen Entfärbung ein. Wenn dieser Gedankengang richtig ist, dann muß die Umwandlungstemperatur von Gelbrot in Farblos abhängig sein von der Konzentration des vorhandenen Wassers, durch Wasserzusatz muß der Umwandlungspunkt nach oben hin verschoben werden, durch Zusatz von absolutem Alkohol nach unten, die Entfärbung muß schon bei gewöhnlicher Temperatur eintreten, wenn das Wasser auf andere Weise, etwa durch entwässertes Kupfersulfat, dem Reaktionsgemisch entzogen wird. Diese Erwartungen wurden durch den Versuch vollauf bestätigt.

Die durch mehrstündiges Kochen von feingepulvertem Vanadin-pentoxyd mit absolutem Äthylalkohol erhaltene Esterlösung ist bei Zimmertemperatur tief gelbrot gefärbt und enthält in 100 ccm Lösung etwa 1.5 g V_2O_5 . Beim Erwärmen wird ihre Farbe allmählich heller, bis zwischen 60 und 70° Entfärbung eintritt (die Reaktion, welche die Entfärbung bedingt, verläuft ziemlich langsam; es dauert

¹ Ob sich Tri- oder Orthovanadinsäureester bildet, konnten wir experimentell nicht entscheiden; wahrscheinlich ist, daß die farblose Lösung zunächst hauptsächlich Trivanadinsäureester enthält, der mit steigender Temperatur und Alkoholkonzentration immer mehr in Orthovanadinsäureester übergeht.

einige Zeit, bis sich bei bestimmter Temperatur das Gleichgewicht eingestellt hat). Verdünnt man die Esterlösung vor dem Erwärmen mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohol, so tritt die Entfärbung schon zwischen 50 und 60° ein; versetzt man sie dagegen mit einigen Tropfen Wasser, so tritt die Entfärbung erst über 70° ein. Hat man zuviel Wasser zugesetzt, so daß die Entfärbungstemperatur über den Siedepunkt der Lösung steigt, so kann man die Entfärbung nur noch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr beobachten.

Die gelbrote Methylesterlösung, die man durch Kochen von Methylalkohol mit Vanadinpentoxyd am Rückflußkühler erhält (s. S. 126), wird beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck nicht farblos, wohl aber im geschlossenen Rohr, bei einer Temperatur, die etwas über dem Siedepunkt des Methylalkohols (66°) liegt.

Hat man zu einer alkoholischen Esterlösung mehr Wasser hinzugesetzt als der vorhandene Alkohol zu binden vermag, so läßt sich auch bei bedeutend gesteigerter Temperatur keine Entfärbung mehr beobachten.

Der Alkohol wirkt nur bei Temperatursteigerung merklich wasserbindend: Füllt man in einen Glaszylinder 50 ccm Äthylesterlösung und in einen zweiten gleichen Zylinder ein Gemisch von 50 ccm Esterlösung und 50 ccm absoluten Alkohol, so zeigen die beiden Lösungen im Kolorimeter bei gewöhnlicher Temperatur die gleiche Farbintensität, bei 50° ist aber die mit Alkohol verdünnte Lösung bedeutend heller gefärbt als die unverdünnte.

Läßt man die rotgelbe Äthylesterlösung unter öfterem Umschütteln mit entwässertem Kupfersulfat stehen, so wird sie allmählich hellgelb bis blaßgelb; auf Zusatz eines Tropfens Wasser oder von etwas wasserhaltigem Alkohol tritt wieder die ursprüngliche rotgelbe Farbe ein.

Mit der Farbe ändert sich beim Erwärmen auch das elektrische Leitvermögen der äthylalkoholischen Vanadinsäurelösungen in auffallender Weise; in dem Maße, als mit steigender Temperatur ihre Farbe verblaßt, nimmt das spezifische Leitvermögen ab. Erst wenn die Lösung farblos geworden ist, wächst das Leitvermögen in gewöhnlicher Weise mit der Temperatur. Es wurde das spezifische Leitvermögen k von zwei Lösungen bestimmt, von denen die erste bei 18° 1.549 g V_2O_5 in 100 ccm enthielt, die zweite 1.565 g V_2O_5 .

Temperatur in °	I	$k \cdot 10^5$	II
10	11.4		—
15	10.5		—
16	—		10.5
20	10.1		8.98
25	7.5		6.74
30	4.95		4.29
35	3.24		—
40	2.23		1.99
45	1.63		1.46
50	1.38		1.30
55	1.35		1.26
60	1.36		1.31
65	1.44		1.37
70	1.50		1.43
75	1.57		—

Fig. 1 stellt die Veränderung des spezifischen Leitvermögens der gesättigten äthylalkoholischen Vanadinsäurelösung mit der Temperatur graphisch dar.

Die Verringerung des spezifischen Leitvermögens mit steigender Temperatur ist nur dadurch zu erklären, daß beim Erwärmen eine den Strom leitende Verbindung in eine nicht bzw. schlechter leitende übergeht; es kann sich hier nur um den Übergang des neutralen oder eines sauren Hexavanadinsäureesters, wie $(C_2H_5)_3HV_6O_{17}$, in Tri- oder Orthovanadinsäureester handeln. Reiner Orthovanadinsäureäthylester leitet den elektrischen Strom nicht meßbar; eine etwa

Fig. 1.

1%ige Lösung desselben in absolutem Äthylalkohol, welche hellgelb gefärbt ist, hat eine zwar sehr geringe, aber immerhin größere Leitfähigkeit als reiner Alkohol. Bei 18° wurde ihr spezifisches Leitvermögen zu $2.4 \cdot 10^{-9}$, das molare Leitvermögen (bezogen

auf 1 Mol V_2O_5) zu 0.1 bestimmt, während der Alkohol, der zur Herstellung der Lösung diente, unter den gleichen Bedingungen die spezifische Leitfähigkeit $0.16 \cdot 10^{-6}$ zeigte.

Schließlich wurde noch die Veränderung des Leitvermögens einer äthylalkoholischen Vanadinsäurelösung bei steigender Verdünnung mit absolutem Alkohol, also mit steigender Alkoholkonzentration, untersucht. Die ursprüngliche, durch Kochen von Vanadin-pentoxyd mit absolutem Alkohol bereitete Lösung vom spez. Gew. 0.8034 bei 18° , enthielt in 100 g 1.7830 g V_2O_5 oder in 100 ccm bei 18° 1.4325 g V_2O_5 . Es wurde das Leitvermögen der ursprünglichen Lösung und von sechs Verdünnungen bei 20° und bei 30° bestimmt. Die experimentellen Daten sind aus den beiden folgenden Tabellen zu entnehmen.

Zusammensetzung der untersuchten Lösungen.

Nr.	Gewichtsteile		Volumteile ¹			
	urspr. Lösg.	abs. Alkohol	bei 20°		bei 30°	
			urspr. Lösg.	Alkohol	urspr. Lösg.	Alkohol
1	100	0	124.7	0	126.1	0
2	100	20	124.7	25.3	126.1	25.5
3	100	40	124.7	50.6	126.1	51.0
4	100	60	124.7	75.9	126.1	76.5
5	100	100	124.7	126.3	126.1	127.7
6	100	150	124.7	189.4	126.1	191.5
7	100	200	124.7	252.6	126.1	255.4

¹ Berechnet mit der Annahme, daß der kub. Ausdehnungskoeffizient der alkoholischen Lösung gleich dem des abs. Alkohols 0.001101 ist.

Nr.	Volum in ccm, welches 1 Mol = 182.1 g V_2O_5 enthält		Spez. Leitfähigkeit $\times 10^6$		Molare Leitfähigkeit bez. auf 1 Mol V_2O_5	
	bei 20°	bei 30°	bei 20°	bei 30°	bei 20°	bei 30°
1	12740	12880	10.3	4.84	1.31	0.62
2	15320	15480	6.14	2.61	0.94	0.40
3	17900	18090	3.72	1.58	0.66	0.29
4	20490	20690	2.39	1.10	0.49	0.23
5	25640	25920	1.28	0.92	0.33	0.24
6	32080	32440	0.60	0.41	0.19	0.13
7	38540	38960	0.43	0.36	0.16	0.14

Die Änderung der molaren Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung bzw. mit steigender Alkoholkonzentration wird durch die beiden Kurven der Fig. 2 graphisch dargestellt für die Temperaturen 20° und 30° . Es ist daraus zu entnehmen, daß der Alkohol die Umwandlung einer leitenden Verbindung in eine nichtleitende verursacht, und daß steigende Temperatur sie begünstigt. Die molare Leit-

fähigkeit der äthylalkoholischen Vanadinsäurelösung nähert sich mit steigender Verdünnung und steigender Temperatur immer mehr der einer Lösung von Orthovanadinsäureäthylester in absolutem

Fig. 2.

Alkohol; ob diese Lösung den Ester als solchen gelöst enthält oder in Form von Trivanadinsäureäthylester oder in beiden Formen, läßt sich nicht entscheiden.

Es ist zu bemerken, daß die Umwandlung der leitenden Verbindung in eine nichtleitende Zeit erfordert, um so mehr, je niedriger die Temperatur ist; beim Erwärmen einer Lösung auf 20° dauert es ungefähr 3 Stunden, bis Gleichgewicht eingetreten und die Leitfähigkeit konstant geworden ist, beim Erwärmen auf 60° ist dies schon nach ungefähr 15 Minuten der Fall.

Es fragt sich, ob ähnliche Erscheinungen, wie die von uns an den Vanadinsäureestern beobachteten auch bei den wässerigen Lösungen vanadinsaurer Salze auftreten. BERZELIUS unterscheidet zwischen einem weißen und einem gelben „metavanadinsauren Ammoniumoxyd“ [jetzt Ammoniumtrivanadat ($\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_9$)]; ersteres erhält man, wenn man Vanadinpentoxyd in heißem überschüssigem Ammoniak löst und die farblose Lösung kristallisieren läßt, bzw. mit Ammoniumchlorid oder Alkohol fällt, letzteres, wenn man Vanadinpentoxyd bei Zimmertemperatur und überschüssigem Ammoniak digeriert und die gelbe Lösung verdunsten läßt oder mit Alkohol fällt. Ferner gibt er an, daß bei der Fällung einer farblosen Ammoniummetavanadatlösung mit Bariumchlorid (oder umgekehrt) zuerst ein gelatinöser orangegelber Niederschlag von Bariummetavanadat (Bariumtrivanadat) ausfällt, welches beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden, beim Erhitzen rasch weiß und kristallinisch wird. Diese Erscheinungen sind jetzt dahin zu erklären, daß zuerst orangegelbes Hexavanadat entsteht, bzw. ein Gemenge von solchem mit Trivanadat, welcher sich bei Gegenwart genügender Mengen Basis bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei erhöhter Temperatur rasch in reines farbloses Trivanadat umwandelt.

Wir haben folgendes gefunden: Wenn man eine Suspension von Vanadinpentoxyd in siedendem Wasser tropfenweise mit Natronlauge versetzt, bis man nach längerem Kochen eine eben farblose Lösung erhält, so färbt sich diese beim Abkühlen orangegelb wie eine Bichromatlösung; beim Erwärmen tritt wieder Entfärbung ein, allerdings langsamer als bei den Esterlösungen; man muß die gefärbte Natriumvanadatlösung längere Zeit im Sieden erhalten, bis sie wieder farblos wird. Die Lösung, welche den Farbenwechsel zeigte, enthielt auf 1 Molekül V_2O_5 1.09 Moleküle Na_2O . Auch diese Erscheinung läßt sich durch den Übergang von Hexavanadat in Trivanadat erklären:

Die Reaktion verläuft nur bei einem Überschuß an Natriumhydroxyd vollständig von links nach rechts; bei erhöhter Temperatur ist der zur völligen Entfärbung nötige Überschuß an NaOH kleiner als bei niedriger Temperatur. Die elektrische Leitfähigkeit der sich entfärbenden Natriumvanadatlösung zeigt mit steigender Temperatur keine Unregelmäßigkeit; sie steigt proportional mit der Temperatur. Dies rührt jedenfalls daher, daß die Verringerung der Leitfähigkeit mit fortschreitender Entfärbung im Verhältnis zu deren Zunahme mit steigender Temperatur viel zu geringfügig ist, um sich noch bemerkbar zu machen.

Im Anschlusse an unsere Beobachtungen über die Bildung und Darstellung von Vanadinsäureestern aus Vanadinpentoxyd und Alkoholen haben wir versucht, Vanadinsäureester auch auf anderem Wege zu erhalten. Während Diäthylsulfat auf eine Suspension von Natriumorthovanadat in Benzol nicht einwirkt, auch nicht bei acht-tägigem Kochen am Rückflußkühler, reagiert Natriumäthylat mit einer Lösung von Vanadinoxytrichlorid, VOCl_3 , in Benzol augenblicklich unter Wärmeentwicklung und Abscheidung von Natriumchlorid. Aus dem Filtrat vom letzteren konnten wir keinen chlorfreien Vanadinsäureester erhalten, auch nicht bei Anwendung eines Überschusses an Natriumäthylat; dagegen wurden die Äthylester der Mono- und der Dichlororthovanadinsäure

erhalten.

Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich, welche zum Vergleich auch die entsprechenden Angaben über den chlorfreien Ester und über das Vanadinoxytrichlorid enthält. (Weiteres siehe im speziellen Teil, S. 124).

			Dichte	Siedepunkt
Orthovanadinsäuretri- äthylester	$\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	hellgelbe Flüssigk.	$\text{D}_{15}^{\circ} \quad 1.167$	118° bei 38 mm Hg
Monochlororthovana- dinsäurediäthylester	$\text{VOCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	dunkelrote Flüssigk.	$\text{D}_{15}^{\circ} \quad 1.366$	103° bei 33 mm Hg
Dichlororthovanadin- säureäthylester . .	$\text{VOCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$	dunkelr. Flüssigk.	nicht bestimmt	102° bei 49.5 mm Hg
Vanadinoxytrichlorid	VOCl_3	hellgelbe Flüssigk.	$\text{D}_{15}^{\circ} \quad 1.836^1$	124.4^1 bei 723 mm Hg

¹ Nach PRANDTL und BLEYER, *Z. anorg. Chem.* 65 (1909), 152.

Wegen ihrer Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln eignen sich die Vanadinsäureester vielleicht als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Verbindungen, in denen Vanadin unmittelbar an Kohlenstoff gebunden ist. Unsere darauf abzielenden Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind, haben bisher kein positives Ergebnis gehabt. Wir haben insbesondere vergeblich versucht, durch Einwirkung von Anilin auf Orthovanadinsäureester zu einer Vanadanilsäure, die der Arsanilsäure entspricht, zu gelangen. Nur die Orthovanadinsäure ist der Arsensäure analog, und ein Erfolg scheint von vornherein nur dann möglich zu sein, wenn man ein Derivat der Orthovanadinsäure als Ausgangsmaterial wählt. Aber die Neigung der Orthovanadinsäure zur Kondensation und Komplexbildung im Verein mit ihrem großen Oxydationsvermögen macht anscheinend die Existenz von Alkyl- bzw. Arylvanadinsäuren unmöglich. Das Anilinhexavanadat $(C_6H_5NH_3)_4V_6O_{17} \cdot 2H_2O$ ¹ erhält man aus wässriger Lösung leicht durch Umsetzung von Natriumtrivanadat $Na_3V_3O_9$ mit Anilinchlorid in schönen gelbbraunen Prismen (s. S. 126). Dieses Salz läßt sich nicht mit einem Anilinarsenat vergleichen und es ist nicht zu erwarten, daß es beim Erhitzen in eine Vanadanilsäure übergeht. Beim Erhitzen für sich zersetzt sich das Anilinhexavanadat, bei 80° beginnend, vollständig unter Oxydation des Anilins auf Kosten der Vanadinsäure. Aus warmem Wasser läßt sich das Salz umkristallisieren, beim Kochen zersetzt sich aber die wässrige Lösung.

Auch unsere Versuche von einem Vanadinchlorid aus, etwa mit Hilfe der GRIGNARDSchen Reaktion, der FITTIGschen Synthese usw. zu einer Organovanadinverbindung zu gelangen, waren bisher erfolglos; als ein Nebenprodukt eines dieser Versuche (s. S. 128) erhielten wir lediglich ein bisher unbekanntes Ätheradditionsprodukt des Vanadinoxydichlorids von der Zusammensetzung $VOCl_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O \cdot 2H_2O$ in schönen, an der Luft nicht beständigen, blauen Kristallen.

Die Orthovanadinsäureester eignen sich gut zur Herstellung elektrolytfreier kolloidaler Vanadinsäurelösungen. Versetzt man einen der Ester mit Wasser, so erhält man zunächst einen gequollenen orangefarbenen Niederschlag, der vermutlich aus einem sauren Hexavanadinsäureester besteht und beim Kochen mit Wasser eine sehr beständige, intensiv gelbrote, klare Lösung von kolloidaler Vanadinsäure liefert. Besonders geeignet für diesen

¹ Von DITTE, *Compt. rend.* 105 (1887), 813, wurden die Anilinvanadate $(C_6H_5NH_3)_3HV_6O_{17} \cdot 2H_2O$, $(C_6H_5NH_3)_4V_6O_{17} \cdot 16H_2O$ und $(C_6H_5NH_3)_3V_3O_9 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ dargestellt.

Zweck ist der Orthovanadinsäuretertiärbutylester, weil er selbst sehr lange haltbar ist und weil sich der bei der Verseifung gebildete Tertiärbutylalkohol (Sdp. 82°) durch Kochen aus der Lösung fast vollständig austreiben läßt.

II. Spezieller Teil.

Orthovanadinsäureäthylester $(C_2H_5)_3VO_4$.

Zur Darstellung kocht man absoluten Äthylalkohol 6—8 Stunden am Rückflußkühler mit feingepulvertem Vanadinpentoxyd, filtriert die heiße Lösung bei Ausschluß von Feuchtigkeit vom Ungelösten ab und konzentriert sie in einem Fraktionierkolben bei gewöhnlichem oder wenig vermindertem Druck solange, bis das Destillat anfängt sich durch verflüchtigten Vanadinsäureester gelb zu färben bzw. bis die Siedetemperatur beginnt, über den Siedepunkt des Äthylalkohols zu steigen. Dann vermindert man den Druck möglichst stark und unterwirft die noch vorhandene Flüssigkeit der fraktionierten Vakuumdestillation. Die Siedepunkte des Orthovanadinsäureäthylesters bei verschiedenen Drucken sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Druck in mm Hg	Siedepunkt in °
16	98.5
17	99.5
26	108.0
38	118.0
80	135.0
119	146.0
145	152.0

Die reinste Fraktion wird durch eine zweite Vakuumdestillation rektifiziert.

So dargestellt ist der Orthovanadinsäureäthylester eine hellgelbe Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.167 bei 15°; bei Tageslicht färbt er sich allmählich, im Sonnenlicht rasch dunkel unter Entwicklung von Acetaldehyd. Beim Erhitzen über 100° zersetzt er sich unter Bildung von niederen Vanadinoxyden; er ist deshalb nur bei Drucken unter etwa 26 mm unzersetzt destillierbar.

		$(C_2H_5)_3VO_4$.		Gefunden:		
		%				
$\frac{1}{2}V_2O_5$	91.0	45.03	44.34	44.07	44.60	45.16
6 C	72.0	35.62		35.76		
15 H	15.1	7.48		7.65		
$1\frac{1}{2}O$	24.0	11.87				
$(C_2H_5)_3VO_4$	202.1	100.00				

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in einer Benzollösung bestimmt und zu 190.2 gefunden.

In absolutem Alkohol, Benzol, Toluol usw. löst sich der Ester klar auf. Beim Vermischen mit 96%igem Alkohol scheidet er ein gelbes Pulver ab, das aus Trivanadinsäureäthylester (s. unten) besteht. Beim Verweilen an feuchter Luft zersetzt sich der Ester teils unter Abscheidung eben dieses gelben Pulvers, teils unter Grünfärbung und Entwicklung von Acetaldehyd. Beim Vermischen mit Wasser erstarrt er zu einer Gallerte, welche beim Kochen mit mehr Wasser eine klare tiefrote Lösung gibt.

In flüssiger Luft erstarrt der Orthovanadinsäureäthylester zu einer fast weißen kristallinen Masse, welche beim Erwärmen wieder zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt.

Erhitzt man den Orthovanadinsäureäthylester unter gewöhnlichem Druck längere Zeit auf etwa 160—170°, so verflüchtigen sich Acetaldehyd, Äther und etwas unveränderter Ester und aus der zurückbleibenden Flüssigkeit scheidet sich ein grünschwartzes kristallinisches Pulver aus. Letzteres wurde viermal dargestellt und hatte, wie die folgenden Analysen beweisen, jedesmal die gleiche quantitative Zusammensetzung:

Gef. in %:	I	II	III	IV	Mittel:	Molek. Verhältnis:
V	31.71	32.09	31.85	—	31.88	1.00 (4)
C	29.75	29.12	29.62	28.99	29.37	3.92 (16)
H	6.29	6.39	6.17	6.23	6.27	9.95 (40)
O					32.48	3.25 (13)
					100.00	

Sie entspricht also der Formel $V_4C_{16}H_{40}O_{13}$. Das Vanadin ist in 4- und 5-wertiger Form vorhanden. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergaben Werte, die zwischen 620 und 700 schwankten. Näheres über die Natur dieser Verbindung können wir zurzeit noch nicht angeben. Sie ist an der Luft unverändert haltbar, in Wasser, verdünnten Säuren und Laugen bei Zimmertemperatur nahezu unlöslich; erst bei andauerndem Kochen gibt sie an verdünnte Säuren Vanadin ab. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist sie löslich, aus Äther und Benzol läßt sie sich umkristallisieren. Die Lösung in Benzol zersetzt sich allmählich unter Trübung. In Phenol löst sich die Substanz mit dunkelroter Farbe; beim Erhitzen zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen.

Orthovanadinsäurepropylester $(C_3H_7)_3VO_4$.

Vanadinpentoxyd wird ungefähr 2 Stunden lang mit Propylalkohol gekocht; die in der Hitze farblose, bei Zimmertemperatur gelbrote Lösung enthält in 100 g etwa 2.5 g V_2O_5 . Zur Isolierung des Esters wird sie der fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen. Siedepunkt des Esters bei 24 mm Druck 143° . Aus 15 g V_2O_5 und 210 g Propylalkohol wurden 12 g Ester erhalten.

Der Propylester ist mit den Dämpfen des Propylalkohols in höherem Maße flüchtig als der Äthylester mit denen des Äthylalkohols.

$(C_3H_7)_3VO_4$.			Gefunden:
		%	
$\frac{1}{2} V_2O_5$	91.0	37.27	37.60
9 C	108.0	44.23	44.65
21 H	21.16	8.67	8.31
$1\frac{1}{2} O$	24.0	9.83	—
$(C_3H_7)_3VO_4$	244.16	100.00	

Der Orthovanadinsäurepropylester ist eine hellgelbe Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.088 bei 15° ; in flüssiger Luft erstarrt er zu einer bernsteingelben glasigen Masse, die von Sprüngen durchzogen ist. Er wird bei Ausschluß von Feuchtigkeit im Licht nicht verändert; an feuchter Luft und gegen Wasser verhält er sich ähnlich wie der Äthylester.

Orthovanadinsäure-n-butylester $(C_4H_9)_3VO_4$.

Darstellung analog der des Propylesters.

Hellgelbe klare Flüssigkeit, welche unter 22 mm Druck bei 175° siedet.

$(C_4H_9)_3VO_4$.			Gefunden:
		%	
$\frac{1}{2} V_2O_5$	91.0	31.80	31.50
12 C	144.0	50.31	50.36
27 H	27.2	9.50	9.56
$1\frac{1}{2} O$	24.0	8.39	—
$(C_4H_9)_3VO_4$	286.2	100.00	

Orthovanadinsäureisobutylester $(C_4H_9)_3VO_4$.

Darstellung analog der des Propylesters.

Hellgelbe Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.033 bei 15° ; erstarrt in flüssiger Luft zu einer schwefelgelben, von Sprüngen durchsetzten, glasigen Masse.

Siedepunkt:	149°	153.5°	163°
beim Druck von:	16	19.5	29 mm Hg.
Analyse. Gefunden:	31.58% V_2O_5 ;	50.29% C;	9.56% H.
Berechnet:	31.80 „ V_2O_5 ;	50.31 „ C;	9.50 „ H.

Orthovanadinsäuretertiärbutylester $(C_4H_9)_3VO_4$.

Durch mehrstündiges Erhitzen von tertiärem Butylalkohol mit Vanadinpentoxyd am Rückflußkühler erhält man eine schwach gelbe Lösung, welche in 100 g etwa 5.34 g V_2O_5 enthält. Da der Orthovanadinsäuretertiärbutylester bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, unterwirft man die filtrierte Lösung in einem Anschützkolben der fraktionierten Vakuumdestillation. Durch eine zweite Vakuumdestillation wird der Ester gereinigt. Siedepunkt bei 15 mm Druck 117°, bei 32 mm 132°.

Farblose Kristalle, welche bei 45—47° schmelzen und an feuchter Luft unter Gelbfärbung zerfließen; sie sind leicht löslich in Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Aceton usw. Während der reine Ester mit Wasser nur langsam unter Gelbfärbung reagiert, wird die äthylalkoholische Lösung durch Wasser sofort unter Abscheidung eines voluminösen orangefarbenen Niederschlages zersetzt.

Analyse. Gefunden:	31.85% V_2O_5 ;	50.17% C;	9.54% H.
Berechnet:	31.80 „ V_2O_5 ;	50.31 „ C;	9.50 „ H.

Orthovanadinsäureisoamylester $(C_5H_{11})_3VO_4$.

Darstellung analog der des Propylesters. Da sich der Ester nur schwer von anhaftendem Amylalkohol trennen läßt, muß die Vakuumdestillation öfters wiederholt werden. Sdp. bei 18 mm Druck 185—187°. Aber selbst nach mehrfacher Destillation enthält der Ester noch geringe Mengen von Amylalkohol oder Oxydationsprodukte desselben, weil sich auch bei sehr stark vermindertem Druck stets ein kleiner Teil des Esters beim Sieden zersetzt. Der frischdestillierte alkoholhaltige Ester ist eine hellgelbe Flüssigkeit, welche sich am Lichte allmählich dunkel färbt und aus welcher sich bei mehrtägigem Stehen in einem verschlossenen Gefäß und im Dunkeln der reine Ester in hellgelben Kristallen ausscheidet. Die von der anhaftenden Flüssigkeit befreiten Kristalle schmelzen bei ungefähr 70° unter teilweiser Zersetzung. Gegen Wasser und verdünnte Säuren ist der Isoamylester weniger empfindlich als z. B. der Äthylester. Beim Vermischen mit wasserhaltigem Äthylalkohol scheidet der

flüssige Isoamylester ein hellgelbes Pulver ab, das vermutlich aus Trivanadinsäureisoamylester besteht, aber nicht in analysenreinem Zustand erhalten werden konnte.

$$(C_5H_{11})_3VO_4.$$

		%	I	II
$\frac{1}{2} V_2O_5$	91.0	27.72	26.85	27.55
15 C	180.0	54.84	55.31	55.26
33 H	33.25	10.13	10.65	10.34
$1\frac{1}{2} O$	24.0	7.31	—	—
$(C_5H_{11})_3VO_4$	328.25	100.00		

I flüssiges Destillat, II die daraus abgeschiedenen Kristalle.

Orthovanadinsäuretertiäramylester $(C_5H_{11})_3VO_4$.

Siedendes Amylenhydrat löst verhältnismäßig große Mengen Vanadinpentoxyd auf; 100 g der bei Zimmertemperatur nur ganz schwach gelblichen Lösung enthalten 7—8 g V_2O_5 . Die Lösung reagiert mit Wasser nur langsam, erst auf Zusatz von wässrigem Äthylalkohol färbt sie sich rotgelb und läßt einen orangegelben Niederschlag fallen, der aber nicht in analysenreinem Zustand erhalten werden konnte.

Die schwach gelbe Farbe der Lösung von Vanadinpentoxyd in Amylenhydrat deutet schon darauf hin, daß sie das Vanadin hauptsächlich in Form von Orthovanadinsäureester gelöst enthält. Dementsprechend erhält man bei der fraktionierten Destillation im Vakuum den Ester in sehr guter Ausbeute. Sdp. bei 19 mm Druck 161° , bei 26 mm 165° .

Der Orthovanadinsäuretertiäramylester ist eine farblose Flüssigkeit vom spez. Gew. 0.993 bei 15° . Er zeichnet sich vor den anderen Orthovanadinsäureestern aus durch seine größere Beständigkeit gegen feuchte Luft und gegen Wasser; am Licht erleidet er keine Veränderung. In organischen Lösungsmitteln ist er leicht löslich. Erhitzt man ihn, so färbt er sich bei etwa 100° allmählich hellgrün und siedet unter Atmosphärendruck bei etwa 206° unter Zersetzung. Ein einheitliches Zersetzungsprodukt, das dem des Orthovanadinsäureäthylesters ähnlich ist, konnte nicht beobachtet werden.

Beim Abkühlen auf -15° wird der Ester nicht fest; in flüssiger Luft erstarrt er zu einem farblosen klaren Glas, das von Rissen durchzogen ist.

Analyse. Gefunden: 27.58% V_2O_5 ; 54.66% C; 10.03% H.
Berechnet: 27.72 „ V_2O_5 ; 54.84 „ C; 10.13 „ H.

Das Molekulargewicht in Benzollösung wurde kryoskopisch zu 312.7 bestimmt (berechnet: 328.25).

Versuch zur Darstellung eines Pyrovanadinsäureäthylesters aus Silberpyrovanadat und Äthylbromid nach Hall.

Durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen Vanadinpentoxyd und Natriumkarbonat wurde Natriumpyrovanadat $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ dargestellt, in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Silbernitrat umgesetzt. Der ausgewaschene und getrocknete Silberniederschlag enthielt 28.17% V_2O_5 (berechnet für $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$: 28.19% V_2O_5) und war wasserfrei.

65 g dieses Silberpyrovanadats wurden mit einer Mischung von 50 g Äthylbromid und 200 ccm wasserfreiem Äther 24 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt; schon nach wenigen Stunden färbte sich die Lösung gelb, bis sie schließlich rotgelb wurde. Sie wurde vom Ungelösten bei möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit abfiltriert; nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine orangefarbene Flüssigkeit, welche zum Teil ohne weiteres analysiert, zum anderen Teil im Vakuum destilliert wurde. Sie ging unter einem Druck von 26 mm bei 108° über.

Zusammensetzung	% V_2O_5	% C	% H
der nicht destillierten Flüssigkeit:	—	35.69	7.61
des Destillates:	44.83	35.75	7.46
berechnet für $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{VO}_4$:	45.03	35.62	7.48

Bei der Einwirkung von Äthylbromid auf Silberpyrovanadat hat sich also lediglich Orthovanadinsäureäthylester gebildet.

**Trivanadinsäureäthylester $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{V}_3\text{O}_9$
(Metavanadinsäureäthylester).**

Zur Darstellung des Esters kocht man amorphes, durch Rösten von Ammoniumtrivanadat erhaltenes Vanadinpentoxyd mit absolutem Alkohol (auf 10 g V_2O_5 etwa 400 g Alkohol) 4—6 Stunden am Rückflußkühler. Die noch heiß filtrierte Lösung läßt man dann entweder in einem evakuierten Exsikkator eindunsten, bis sich genügende Mengen des festen Trivanadinsäureesters ausgeschieden haben, oder man konzentriert die alkoholische Lösung durch teilweises Abdestillieren des Alkohols und kühlt das Konzentrat mit Eis ab. Beim Reiben mit einem Glasstab scheidet sich der Ester alsbald daraus ab. Er wird rasch abgesaugt, mit wenig absolutem Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Denselben Ester erhält man

auch, wenn man Orthovanadinsäure- oder Chlororthovanadinsäureäthylester mit 96% igem Alkohol vermischt.

Der frisch dargestellte Trivanadinsäureäthylester ist ein hellgelbes feines Pulver, das sich auch bei Ausschluß von feuchter Luft (z. B. in zugeschmolzenen, mit trockenem Kohlendioxyd gefüllten Glasröhren) rasch zersetzt; es färbt sich grün und entwickelt Acetaldehyd. Bei der Einwirkung von Wasserdampf, noch rascher mit flüssigem Wasser, färbt es sich gelbrot bis rot, indem es in Hexavanadinsäureester und schließlich in Vanadinsäure übergeht. Beim Erhitzen zersetzt sich der Ester, ohne zu schmelzen; unter Entwicklung von Acetaldehyd färbt er sich grün, dann schwarz, und schließlich bleibt reines geschmolzenes Vanadinpentoxyd zurück. In organischen Lösungsmitteln ist er mehr oder weniger löslich, am leichtesten in Alkoholen und in Phenol.

Wegen seiner großen Zersetzlichkeit ist es sehr schwer, den Trivanadinsäureäthylester in analysenreinem Zustande zu erhalten. Da die alkoholische Lösung, aus der er erhalten wird, notwendigerweise stets wasserhaltig ist (s. S. 108), ist eine Beimengung von Hexavanadinsäureestern kaum zu vermeiden. Die Resultate der zahlreichen, mit stets frisch dargestelltem Ester ausgeführten Analysen sind deshalb starken Schwankungen unterworfen und, je nach dem Grade der Zersetzung, nähern sich die gefundenen Werte den für die Trivanadinsäure- oder den für Hexavanadinsäureester berechneten.

%	$(C_2H_5)_3V_2O_9$	Berechnet für	
		$(C_2H_5)_4V_6O_{17} \cdot 4H_2O$	$(C_2H_5)_3HV_6O_{17} \cdot 4H_2O$
V_2O_5	71.08	71.26	73.98
C	18.74	12.53	9.75
H	3.93	3.68	3.27
O	6.25	12.53	13.00
	100.00	100.00	100.00

%	Gefunden:								
	I	II ¹	III	IV	V	VI ²	VII	VIII	IX X ³
V_2O_5	70.80	70.59	70.57	71.76	69.81	71.99	71.29	70.34	71.01 73.75
C	19.42	19.13	18.67	18.57	16.81	16.51	16.24	13.28	13.13 10.11
H	3.75	4.21	4.90	5.55	3.94	4.27	3.79	3.68	3.20 3.18

¹ Aus $(C_2H_5)_3VO_4$. — ² Aus $(C_2H_5)_2VO_3Cl$ dargestellt. — ³ W. PRANDTL, Gmelin-Kraut III, 2, 91.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen an Phenollösungen verschiedener Proben ergaben die Werte 406, 418, 403, 411 (berechnet für $(C_2H_5)_3V_2O_9$: 384.12).

Trivanadinsäurepropylester $(C_3H_7)_3V_3O_9$
(Metavanadinsäurepropylester).

Die durch Kochen von *n*-Propylalkohol mit Vanadinpentoxyd erhaltene, filtrierte Lösung wird zunächst durch Abdestillieren eines großen Teiles des Propylalkohols konzentriert und dann im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen. Dabei scheidet sich der Ester als hellgelbes Pulver ab. Er ist ebenso leicht zersetzlich wie der Trivanadinsäureäthylester und wie dieser nur schwierig in reinem Zustande zu erhalten. Durch Einwirkung von wasserhaltigem Alkohol auf den Orthovanadinsäurepropylester ließ sich kein einheitlicher Trivanadinsäureester erhalten.

			$(C_3H_7)_3V_3O_9$.			
			%	Gefunden:		
$1\frac{1}{2}$ V_2O_5	273.0		64.06	66.40	66.87	61.68
9 C	108.0		25.34	23.10	23.47	
21 H	21.16		4.97	5.04	4.54	
$1\frac{1}{2}$ O	24.00		5.63			
$(C_3H_7)_3V_3O_9$	426.16	100.00				

Trivanadinsäureisoamylester $(C_5H_{11})_3V_3O_9$
(Metavanadinsäureisoamylester).

Die Lösung von Vanadinpentoxyd in Amylalkohol wird zunächst konzentriert, indem man einen Teil des Amylalkohols abdestilliert und dann mit Äther versetzt. Dabei scheidet sich der Ester als hellgelbes Pulver ab, das abfiltriert, mit Äther gewaschen und im evakuierten Exsikkator getrocknet wird. Er ist ebenso veränderlich wie der analoge Äthylester und seine Zusammensetzung deshalb starken Schwankungen unterworfen.

			$(C_5H_{11})_3V_3O_9$.			
			%	Gefunden:		
$1\frac{1}{2}$ V_2O_5	273.0		53.50	59.00	53.12	62.39
15 C	180.0		35.23	33.50	66.95	
33 H	33.25		6.52	5.83		
$1\frac{1}{2}$ O	24.0		4.70			
$(C_5H_{11})_3V_3O_9$	510.25	100.00				

Chlororthovanadinsäurediäthylester $VOCl(OC_2H_5)_2$.

35 g $VOCl_3$ wurden in ungefähr 150 ccm Benzol gelöst und zu einer Suspension von 30 g Natriumäthylat in 300 ccm Benzol hinzugefügt. Unter Wärmeentwicklung schied sich ein Gemenge von

Natriumchlorid, wenig Natriumvanadat und grünem Vanadylvanadat aus, von dem abfiltriert wurde. Dann wurde die Lösung unter etwas vermindertem Druck konzentriert, wobei etwas Chlorwasserstoffsäure und die Hauptmenge des Benzols entwich, und schließlich bei stark vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Der Ester ging unter 33 mm Druck bei 103° über; er wurde durch wiederholte Vakuumdestillation rektifiziert.

Der Chlororthovanadinsäurediäthylester ist eine dunkelrote Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.366 bei 15°. Am Licht färbt er sich unter Zersetzung dunkel, ebenso beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. In organischen Lösungsmitteln ist er klar löslich, mit wasserhaltigem Alkohol gemischt, scheidet er ein hellgelbes Pulver von Trivanadinsäureester ab (s. S. 123); durch Wasser wird er verseift.

		%	Gefunden:		
V	51.0	26.50	26.24	26.32	26.07
4 C	48.0	24.93	24.33	24.69	24.84
10 H	10.08	5.23	5.11	5.32	5.20
Cl	35.45	18.41	19.60	18.56	18.92
3 O	48.00	24.93			
$\text{VO}_3\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		192.53	100.00		

Das Molekulargewicht in Benzol wurde kryoskopisch zu 199 gefunden. In flüssiger Luft erstarrt der Ester zu einer roten, von Sprüngen durchsetzten Masse.

Dichlororthovanadinsäureäthylester $\text{VOCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Darstellung aus 8 g Natriumäthylat und 17 g VOCl_3 in je 100 ccm Benzol analog der des Monochloresters.

Der Dichlororthovanadinsäureester ist eine rote Flüssigkeit, welche unter 49.5 mm bei 102° siedet und sich am Lichte unter Zersetzung dunkel färbt.

		%	Gefunden:
V	51.0	27.88	27.05
2 C	24.0	13.12	13.66
5 H	5.04	2.75	2.93
2 Cl	70.90	38.76	38.12
2 O	32.00	17.49	—
$\text{VO}_2\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_5$		182.94	100.00

Bei einem weiteren Versuche, bei welchem auf 17 g VOCl_3 in 100 ccm Benzol 30 g Natriumäthylat in 150 ccm angewendet und das Reaktionsgemenge noch 15 Minuten im Sieden erhalten wurde, bildete sich trotz des Überschusses an Natriumäthylat kein chlorfreier Ester. Unter 39 mm Druck destillierte bei $116\text{--}118^\circ$ eine rote Flüssigkeit, welche ungefähr die Zusammensetzung des Monochlororthovanadinsäureäthylesters hatte (gefunden: 24.81% V; 28.31% C; 5.61% H; 16.39% Cl).

Vanadinpentoxyd und Methylalkohol.

Vanadinpentoxyd löst sich beim Kochen in Methylalkohol auf; die gelbrote Lösung, welche in 100 g durchschnittlich 0.4 g V_2O_5 enthält, wird beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck nicht farblos, wohl aber beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr unterhalb 70° . Beim Erkalten nimmt sie wieder ihre ursprüngliche Farbe an. Aus der Lösung ließ sich kein bestimmter Methylester isolieren. Auf die Existenz des Orthovanadinsäuremethylesters deutet aber die Tatsache hin, daß beim Destillieren der Lösung unter vermindertem Druck mit zunehmender Konzentration steigende Mengen von Vanadinpentoxyd verflüchtigt werden. Unter 35 mm Druck geht bei 27 bis 30° ein hellgelb bis rotgelb gefärbtes Destillat über; aber die größte Menge des vorhandenen Vanadins hinterbleibt in dem schwarzen mit kohligen Stoffen vermengten Rückstand im Fraktionierkolben. Das gelbe Destillat ist vanadinhaltiger Methylalkohol.

Vanadinpentoxyd und Glycerin.

In Glycerin löst sich Vanadinpentoxyd beim Erwärmen mit gelber Farbe; bei längerem Kochen tritt Oxydation des Glycerins ein.

Vanadinpentoxyd und Benzylalkohol.

Wenn man Vanadinpentoxyd unter vermindertem Druck mit Benzylalkohol am Rückflußkühler kocht, so erhält man eine bei gewöhnlicher Temperatur gelbe, in der Hitze farblose Lösung; steigt die Temperatur über 100° , so wird der Benzylalkohol oxydiert.

Anilinhexavanadat $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_4\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

14 g V_2O_5 wurden in so viel heißer verdünnter Natronlauge gelöst, daß eben eine farblose Lösung entstand; diese wurde mit einer Lösung von 20 g salzsaurem Anilin und einigen Tropfen freiem Anilin in 100 g Wasser vermischt. Dabei schied sich eine braun-

schwarze Masse aus, die durch Filtrieren entfernt und mit etwas warmem Wasser ausgewaschen wurde. Das anfangs meist trübe Filtrat klärt sich allmählich und scheidet beim Abkühlen mit Eis braunrote Kristalle aus. Beim Verdunsten der Mutterlauge im evakuierten Exsikkator wurde eine zweite Kristallisation erhalten. Durch Umkristallisieren aus warmem Wasser lassen sich die Kristalle reinigen.

Das Anilinhexavanadat bildet rot-braune glänzende Prismen, welche an der Luft rasch verwittern, sich aber in geschlossenen Gefäßen unzersetzt aufbewahren lassen. Herr Dr. H. STEINMETZ hatte die Liebeshwürdigkeit, das Salz kristallographisch zu untersuchen und uns über seinen Befund folgendes mitzuteilen:

„Monoklin. $a:b:c = 0.4912:1:0.8511$.
 $\beta = 93^\circ 57'$.

Beobachtete Formen $c\{001\}$, $q\{011\}$, $k\{0\cdot10\cdot7\}$, $r\{101\}$, $\rho\{\bar{1}01\}$, $m\{110\}$, $n\{120\}$, sowie eine große Anzahl nicht näher bestimmter Vertikalprismen, $b\{010\}$, $a\{100\}$.

Die Kristalle sind langprismatisch parallel der c -Achse. Die Prismenzone ist stark gestreift und sehr unregelmäßig ausgebildet, so daß der Querschnitt der Kristalle alle möglichen Polygone bildet; in der Fig. 3 sind willkürlich zwei Prismen, m und n , ausgezeichnet. b und zumal a treten nur mit sehr schmalen Flächen auf.

Sehr charakteristisch ist die Zone $[100]$, in der die beiden Formen q und k häufig miteinander auftreten; beide treten gelegentlich allein mit der Basis c auf. q jedoch häufiger; r und ρ sind sehr selten und schlecht ausgebildet, daher der Wert für die a -Achse nicht sehr genau ist. Überhaupt wird die Genauigkeit der Messungen durch das rasche Verwittern und damit durch den Verlust des Flächenglanzes beeinträchtigt.

Nach c ist eine sehr vollkommene Spaltbarkeit vorhanden.

$a:c = (100):(001)$	=	—	$^*86^\circ 03'$
$c:q = (001):(011)$	=	—	$40^\circ 20'$
$c:k = (001):(0\cdot10\cdot7)$	=	$50^\circ 30'$	$50^\circ 36'$

Fig. 3.

$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	$= 52^{\circ} 13'$	50—55°
$n:n = (120):(1\bar{2}0)$	$= 88^{\circ} 51'$	85—92°
$m:q = (110):(011)$	$= 70^{\circ} 36'$	68—73°
$n:q = (120):(011)$	$= 66^{\circ} 38'$	59° 27'
$m:k = (110):(0.10.7)$	$= 67^{\circ} 44'$	$c 68^{\circ}$
$n:k = (110):(0.10.7)$	$= 55^{\circ} 09'$	55° 17'
$c:m = (001):(110)$	$= 86^{\circ} 28'$	} 85—88°
$c:n = (001):(120)$	$= 87^{\circ} 11'$	
$c:q = (001):(\bar{1}01)$	$= —$	*63° 00'
$q:q = (\bar{1}01):(011)$	$= 69^{\circ} 45'$	69° 30'
$q:k = (\bar{1}01):(0.10.7)$	$= 73^{\circ} 13'$	72° 58'
$r:q = (101):(011)$	$= 57^{\circ} 04'$	—
$r:k = (101):(0.10.7)$	$= 65^{\circ} 31'$	—
$q:m = (\bar{1}01):(1\bar{1}0)$	$= 39^{\circ} 38'$	40° 38'
$r:m = (101):(110)$	$= 38^{\circ} 14'$	—
$r:q = (101):(001)$	$= 57^{\circ} 05'$	—

Die Ebene der optischen Achsen ist $\perp$ zur Symmetrieebene. Die stumpfe Bisektrix stark im stumpfen Winkel β gegen die a -Achse geneigt.“

Das Anilinhexavanadat ist in Wasser ziemlich leicht löslich, die Lösungen sind gelb bis rotbraun gefärbt. Bei längerem Erhitzen zersetzen sich die wässerigen Lösungen, indem sich zuerst freies Anilin abscheidet, welches dann durch die Vanadinsäure oxydiert wird. In Alkohol, Äther, Benzol ist das Salz unlöslich, in Phenol löst es sich beim Erwärmen in geringer Menge mit hellgelber Farbe.

		%	Gefunden:				
3 V ₂ O ₅	546.0	55.14	55.44	55.06	56.98		
24 C	288.0	29.08	28.22	28.87	31.45		
4 N	56.04	5.66	6.23	5.72	5.20	6.05	5.75
36 H	36.27	3.66	3.70	3.72	3.81		
4 O	64.00	6.46	—	—	—		
<hr/>							
(C ₆ H ₅ NH ₃) ₄ V ₆ O ₁₇ · 2 H ₂ O	990.31	100.00					

Ätheradditionsprodukt von Vanadinoxydichlorid VOCl₂ · 2(C₂H₅)₂O · 2H₂O.

Das Produkt der Einwirkung von met. Natrium auf ein Gemenge von Vanadintetrachlorid und Brombenzol wurde zuerst erschöpfend mit Benzol extrahiert, dann auf Tontellern an der Luft getrocknet und mit Äther extrahiert. Der Äther färbte sich dabei

tiefblau und hinterließ beim Verdunsten im Exsikkator schöne tiefblaue Nadeln obiger Verbindung. Sie hatte sich offenbar bei der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit auf Vanadintetrachlorid gebildet; denn wenn man jenes Reaktionsgemenge nach der Extraktion mit Benzol sofort mit Äther behandelt, erhält man die Verbindung nicht.

		%	Gefunden:			
V	51.0	15.83	15.79	14.11	14.61	
2 Cl	70.9	22.01	21.90	23.22	21.11	23.47
8 C	96.0	29.81	29.77	33.89	29.32	31.10
24 H	24.18	7.51	7.51	7.52	6.85	7.32
5 O	80.00	24.84				
<hr/>						
$\text{VOCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	322.08	100.00				

Gewichtsverlust im Vakuum: 59.91 % (ber. für $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 57.19 %).

Die Kristalle zerfließen an der Luft äußerst leicht, lassen sich aber in zugeschmolzenen, mit Ätherdampf gefüllten Röhren unverändert aufbewahren. Beim Erhitzen zersetzen sie sich, ohne zu schmelzen; dabei entweicht Äther- und Wasserdampf, schließlich Chlorwasserstoff. Der Äther wurde als solcher identifiziert.

München, Chem. Laboratorium der kgl. bayr. Akademie der Wissenschaften, im April 1913.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. April 1913.