Über die Konstitution der Fluorvanadinverbindungen.

Von

P. MELIKOFF und P. KASANETZKY.

Vor zwei Jahren haben wir die Untersuchung sogenannter Doppelverbindungen des Vanadinoxyfluorids mit Fluorkalium und Fluorammonium $\text{VO}_2\text{Fl} \cdot 2\text{KFl}$ und $\text{VO}_2\text{Fl} \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$ begonnen, die von E. PETERSENS¹ erhalten und genau untersucht waren. Bei unseren Untersuchungen hatten wir die Absicht, die Konstitution dieser Doppelverbindungen klar zu legen, welche verschieden aufgefaßt werden kann, und zwar: entweder als Verbindung von Vanadinoxyfluorid mit Fluorkalium und Fluorammonium, oder als Kalium- und Ammoniumsalz der Ortovanadinsäure, in der ein Sauerstoffatom durch zwei Atome Fluor und das Hydroxyl durch ein Atom Fluor ersetzt sind:

und

Bei der Annahme dieser letzteren Formel stützten wir uns auf die Fähigkeit des Fluors, in seinen Verbindungen Eigenschaften eines zweiwertigen Elementes zu zeigen.

Wir glaubten, daß es uns möglich sein würde, mittels der Untersuchung der Produkte der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf obengenannte Verbindungen ihre Konstitution klar zu legen. Wenn diese Verbindungen Doppelsalze von folgender Kon-

¹ *Journ. prakt. Chem.* [2] **40**, 278.

² *Z. anorg. Chem.* **28**, 242.

stitution sind: $\text{VO}_2\text{Fl}_2\text{KFl}$ und $\text{VO}_2\text{Fl}_3\text{NH}_4\text{Fl}$, so müßte, nach unserer Meinung, das Wasserstoffsuperoxyd eine Oxydation des Vanadinoxyfluorids zur Pervanadinsäure bewirken, Fluorkalium aber und Fluorammonium müßte entweder in Verbindung mit Pervanadinsäure verbleiben, oder in Form von Fluorkalium und Fluorammonium in äquivalenten Mengen abgespalten werden. Wenn jedoch die Verbindungen von Vanadinoxyfluorid mit Fluorkalium und Fluorammonium, Kalium- und Ammoniumsalze der Fluorvanadinsäure repräsentieren und folgende Konstitutionsformeln besitzen:

und

so würde die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd die vollständige Abspaltung des Fluors bewirken und als Endprodukt würden wir Kalium- oder Ammoniumsalz der Pervanadinsäure erhalten.

Bei der Wahl des Wasserstoffsuperoxyds als Reagens, richteten wir uns erstens danach, daß Wasserstoffsuperoxyd sehr leicht mit Vanadinsäure reagiert, indem sich Pervanadinsäure bildet, zweitens danach, daß Wasserstoffsuperoxyd schwach ausgesprochene, nicht basische, sondern saure Eigenschaften besitzt, und schließlich danach, daß Fluor schwach mit Vanadin gebunden ist und verhältnismäßig leicht abgespalten wird.

Bei unseren früheren Untersuchungen sind wir zu folgenden Resultaten gekommen. Bei wiederholter Einwirkung von schwachem (3 %) Wasserstoffsuperoxyd auf das Kaliumsalz ist es uns gelungen, eine Substanz zu erhalten, in der das Verhältnis von Kalium zu Fluor folgendes war: $\text{K} : \text{Fl} = 6.6 : 1$, während in dem Ausgangsprodukte dieses Verhältnis: $\text{K} : \text{Fl} = 2 : 3$ war. Das Ammoniumsalz gab bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd analoge Resultate: im erhaltenen Produkte war das Verhältnis von Ammoniak zu Fluor: $\text{NH}_3 : \text{Fl} = 5 : 1$, während in dem Ausgangsprodukte das Verhältnis: $\text{NH}_3 : \text{Fl} = 3 : 4$ war. Diese schroffe Änderung des Verhältnisses zwischen Kalium und Fluor im Kaliumsalze und zwischen Ammoniak und Fluor im Ammoniumsalze hat uns zu dem Schlusse geleitet, daß die Doppelsalze $\text{VO}_2\text{Fl}_2\text{KFl}$ und $\text{VO}_2\text{Fl}_3\text{NH}_4\text{Fl}$ folgende Konstitution besitzen:

Unsere Versuche bei früheren Arbeiten, das Fluor vollständig zu verdrängen, sind nur deshalb mißglückt, weil wir kein starkes Wasserstoffsuperoxyd besaßen. Da wir jetzt aber 30%iges Wasserstoffsuperoxyd zur Verfügung hatten und es uns daran gelegen war, das Fluor vollständig zu verdrängen, haben wir die Reaktion der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Ammoniumsalz wiederholt. Das Ammoniumsalz war nach PETERSENS erhalten und enthielt 35.41% Fl (berechnet 35.68%). Wir hielten es für überflüssig, die Zwischenprodukte der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Ammoniumsalz diesmal einer Untersuchung zu unterwerfen, was schon früher geschehen war, und analysierten die Substanz, welche nach der zehnmaligen Behandlung des Ammoniumsalzes mit 15% Wasserstoffsuperoxyd erhalten wurde. Wir bemühten uns, die Substanz möglichst rasch zu isolieren, da die Reaktion sehr stürmisch verlief: es entwickelte sich stark ozonierter Sauerstoff, und die Superoxydverbindung wurde zerstört. Die Analyse zeigte, daß in der erhaltenen Substanz sich 1.07% Fluor befand. Fluor wurde nach der Methode von CAROT¹ bestimmt.

Es wurde 0.5656 g Substanz angewandt. Zum Titrieren wurde 3.2 ccm $\frac{1}{10}$ KOH verbraucht. Gefunden: 0.00608 g oder 1.07% Fluor.

Die erhaltene Substanz haben wir wieder der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd unterworfen. Nach weiterer fünfmaliger Behandlung mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd ist es uns gelungen, ein Produkt zu gewinnen, das kein Fluor enthielt.

Die erhaltene Substanz hat eine gelbe Farbe und besteht aus kleinen monoklinen Kristallen; sie ist leicht in Wasser löslich, wobei die Lösung alkalisch reagiert. Beim Erhitzen der Lösung entwickelt sich Sauerstoff; bei der Einwirkung von starker Schwefelsäure entwickelt sich stark ozonierter Sauerstoff. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab folgende Resultate:

O (act.)	NH ₃	V
19.3%	14.63%	29.23%

0.2110 g Substanz gaben 28.5 ccm Sauerstoff (zu 0° und 760 mm red.). Gefunden: 0.070725 g = 19.3% Sauerstoff. Zur Bestimmung des Ammoniaks wurde 0.5516 g Substanz angewandt. Zum Titrieren

¹ G. ARTH, Procédés de dosage, p. 145.

wurde 47.5 ccm $\frac{1}{10}$ H_2SO_4 verbraucht. Gefunden: 0.08075 g = 14.63% Ammoniak.

Zur Bestimmung des Vanadiums wurde 0.5655 g Substanz angewandt. Gefunden: 0.2950 g V_2O_5 = 0.16533 g oder 29.23% Vanadium.

Das Verhältnis des aktiven Sauerstoffs, Ammoniaks und Vanadiums zueinander drückt sich folgendermaßen aus:

$$\begin{array}{ccc} \text{O (act.)} : \text{NH}_3 : \text{V} \\ 4.188 & 3 & 2 \end{array}$$

Das erhaltene Verhältnis zeigte, daß unser Produkt einen Überschufs von Wasserstoffsuperoxyd enthielt. Um eine einheitliche Substanz zu gewinnen, haben wir das oben beschriebene Produkt in schwachem Wasserstoffsuperoxyd gelöst und wieder mittels einer großen Quantität von Alkohol gefällt.

Die so erhaltene Substanz haben wir während 1—2 Stunden über H_2SO_4 getrocknet und analysiert. Die Analyse ergab folgende Resultate:

$$\begin{array}{ccc} \text{O (act.)} & \text{NH}_3 & \text{V} \\ 19.16\% & 15.4\% & 30.48\% \end{array}$$

0.2580 g Substanz gaben 34.6 ccm act. Sauerstoff (zu 0° und 760 mm red.) = 0.0494434 g oder 19.16% Sauerstoff.

0.5628 g Substanz verbrauchten 5 ccm $\frac{1}{10}$ H_2SO_4 . Gefunden: 0.0867 g oder 15.4% Ammoniak. 0.6532 g Substanz gaben 0.3552 g V_2O_5 . Gefunden: 0.19908 g oder 30.48% Vanadium. Das Verhältnis des aktiven Sauerstoffs, Ammoniaks und Vanadiums ist folgendes:

$$\begin{array}{ccc} \text{O (act.)} : \text{NH}_3 : \text{V} \\ 4 & 3 & 2 \end{array}$$

Das Hauptinteresse erweckt hierbei das Verhältnis zwischen dem Gehalt von Vanadium und Ammoniak. Aus diesem Verhältnis ist ersichtlich, daß zwei Atome Vanadium drei Molekülen Ammoniak entsprechen.

Diese Tatsache ist, unserer Meinung nach, maßgebend für die Erklärung der Konstitution der Substanz. Wenn das Ausgangsprodukt nicht diejenige Konstitution hätte, die wir ihm zugeschrieben haben, d. i.

so wäre es erstens nicht möglich, bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd das gesamte Fluor abzuspalten, und zweitens hätten wir nicht das Ammoniumsalz der Pervanadinsäure erhalten. In dem Ausgangsprodukte entsprechen zwei Moleküle Ammoniak einem Atom Vanadium, und die vorgekommene Änderung in dem Verhältnisse von Vanadium zu Ammoniak erklärt sich dadurch, daß das Wasserstoffsuperoxyd eine schwache Säure ist und teilweise das Ammonium verdrängt, indem sich Ammoniumsuperoxyd bildet; auf gleiche Weise reagiert auch die gebildete Fluorwasserstoffsäure. Auf Grund der erhaltenen Resultate kann man das von uns gewonnene Produkt als ein Derivat der Pyropervanadinsäure von folgender Zusammensetzung betrachten:

Berechnet:	Gefunden:
O (act.) : 19.22%	O (act.) : 19.16%
NH ₃ : 15.31%	NH ₃ : 15.4%
V : 30.63%	V : 30.48%

Wir sind geneigt, dem erhaltenen Produkt obige Formel zuzuschreiben, um so mehr, da es MELIKOFF und PISSARJEWSKY¹ gelungen ist, bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Metapervanadinsäure in Gegenwart von einem Überschuß von Ammoniak, das Ammoniumsalz der Pyropervanadinsäure von folgender Zusammensetzung zu erhalten:

¹ Z. anorg. Chem. 19, 405.

Unsere erste Abhandlung hat eine Notiz von EPHRAIM¹ hervorgerufen. Die Konstitutionsformeln, die wir zum ersten Mal den Kalium- und Ammoniumsalzen der Fluorvanadinsäure gaben:

und

sind, seiner Meinung nach, richtig; die Erwägungen aber, welche uns bei der Erklärung der Konstitution dieser Salze leiteten, hält er für falsch, hauptsächlich deshalb, weil es uns nicht gelungen war, das Fluor vollständig abzuspalten. Jetzt fällt dieser Einwurf fort, da wir eine Substanz haben, die kein Fluor enthält.

Auf Grund früherer und letzterer Untersuchungen der Verbindungen des Vanadindioxyfluorids mit Fluorkalium und Fluorammonium $\text{VO}_2\text{Fl} \cdot 2\text{KFl}$ und $\text{VO}_2\text{Fl} \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$, sind wir zu dem Schluss gelangt, daß diese Verbindungen das Kalium- und Ammoniumsalz der Ortovanadinsäure repräsentieren, in welcher letzteren ein Sauerstoffatom durch zwei Atome Fluor und das Hydroxyl durch ein Atom Fluor ersetzt sind:

¹ *Z. anorg. Chem.* 35, 80.