

Über Sulfocycandoppelsalze des Vanadins mit Alkalimetallen.

Von

A. CIOCI.¹

In einer im vorigen Juli veröffentlichten Abhandlung² über die Verbindungen des Vanadin der Form VX_3 haben die Herren J. Locke und G. H. Edwards auch das Kaliumvanadinsulfocycanat, $V(SCN)_3 \cdot 3KSCN \cdot 4H_2O$ beschrieben. Da ich seit langer Zeit mit dem Studium der Sulfocycandoppelsalze des Vanadins mit den Metallen beschäftigt bin, so erachte ich es für zweckmäßig, die bis jetzt erzielten Resultate zu veröffentlichen, indem ich mir vorbehalte, den Gegenstand weiter zu untersuchen.

Kaliumvanadinsulfocycanat, $V(SCN)_3 \cdot 3KSCN \cdot 4H_2O$.

Um dieses Salz darzustellen, habe ich Vanadinsäureanhydrid mit Schwefelsäure, im Verhältniss von $V:SO_3$ zusammengerührt, fügte dann schweflige Säure hinzu und erhitze auf dem Wasserbad. Nachdem die überschüssige schweflige Säure verjagt war, wurde die Flüssigkeit durch den negativen Pol eines Elementes so lange reduziert, bis sie grün geworden war und durch Kalilauge grün ausfiel, hierauf habe ich die berechnete Menge Kaliumrhodanat hinzugefügt und die erhaltene Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft.

Die erhaltene Masse wurde mit 95%igem Alkohol extrahiert, um den grössten Teil des Kaliumsulfats zu entfernen, die Lösung wieder eingedampft und mit Alkohol von neuem ausgezogen und diese Operation zweimal angestellt, um ein sulfatfreies Produkt zu erhalten. Die Substanz wurde schliesslich aus Wasser umkrystallisiert.

¹ Ins Deutsche übertragen von A. MIOLATI.

² Amer. Chem. Journ. 20, Nr. 7.

Das Kaliumvanadinsulfocyanat stellt angehäuften, lebhaft roten Krystalle mit wechselnden Reflexen dar; ihr Pulver ist dunkelrot. Es krystallisiert aus wässerigen, ziemlich konz. Lösungen mit vier Molekülen Wasser, die es beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum, oder beim vorsichtigen Erhitzen auf 100° langsam verliert. In wasserfreiem Zustand ist es ockerartig. Bei 110° fängt es an, sich unter Aufblähen zu zersetzen, nachher schmilzt es und läßt endlich nach dem Glühen eine schwarze Masse zurück, welche größtenteils aus mehr oder weniger reduzierter Vanadinsäure besteht. Es ist in Wasser äußerst leicht löslich; anfangs ist die Lösung braunrot, nach einiger Zeit wird sie aber grün. Erwärmt man diese Lösung, so wird sie wieder braunrot. Es ist endlich in Alkohol mit grüner Färbung löslich, ebenfalls mit grüner Farbe, aber wenig, in Äther.

Sowohl die frisch bereiteten, als auch die lange gestandenen Lösungen von Kaliumvanadinsulfocyanat geben mit Ammoniak, mit den Hydraten und Karbonaten der Alkalien und der alkalischen Erden, sowie mit dem Schwefelammonium einen Niederschlag von $V(OH)_3$, welcher sehr bald braun wird.

Sie werden durch die Magnesium-, Zink-, Cadmium-, Mangan-, Kobalt-, und Nickelsalze nicht gefällt; nach Ansäuern mit Salzsäure färben sie die Eisenoxysalze blutrot und die entstandene Färbung wird vom Äther aufgenommen. Mit Kupfersulfat geben sie einen schwarzen Niederschlag und mit Mercuronitrat einen grauen; beide Niederschläge werden nach einiger Zeit weiß. Mit Bleiacetat findet nach längerer Zeit eine weiße Fällung statt; mit Silbernitrat eine rotbraune, welche nachher in violett und grau übergeht und durch Ammoniak schwarz wird.

Ich habe die quantitative Analyse des Kaliumvanadinsulfocyanats ausgeführt, indem ich das Wasser, das Kalium, das Vanadin und den Stickstoff bestimmt habe. Das Wasser wurde durch Gewichtsverlust beim Stehen der Substanz im Vakuum über Schwefelsäure (II) oder im Wassertrockenschrank (I) bestimmt. Um das Kalium zu bestimmen, habe ich zuerst das Vanadin durch Baryumkarbonat gefällt (I),¹ alsdann das gelöste Baryum durch Schwefelsäure entfernt, und aus dem Filtrat das Kalium als Sulfat erhalten und gewogen. Das Vanadin wurde durch eine $1/10$ -norm. Kaliumpermanganatlösung bestimmt.

¹ A. PICCINI, „Über die Alaune des Vanadinsesquioxids“ (*Z. anorg. Chem.* **13**, 442).

I. 0.3431 g Substanz verloren 0.0419 g Wasser und entfärbten 5.8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KMnO_4 -Lösung.

II. 0.3979 g Substanz verloren 0.0490 g Wasser.

III. 0.5344 g Substanz entfärbten 9 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KMnO_4 -Lösung.

IV. 0.4490 g Substanz gaben 0.2008 g K_2SO_4 und entfärbten 7.5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KMnO_4 -Lösung.

V. 0.1677 g Substanz gaben 21 ccm Stickstoff bei 20° und 753.5 mm, entsprechend 0.0238 g.

Daraus erhält man:

| Berechnet: | | | Gefunden: | | | | |
|--|-------|---------|-----------|-------|------|-------|-------|
| | | | I. | II. | III. | IV. | V. |
| V | = 51 | 8.67 % | 8.62 | — | 8.59 | 8.52 | — |
| K ₃ | = 117 | 19.90 „ | — | — | — | 20.05 | — |
| C ₆ | = 72 | 12.25 „ | — | — | — | — | — |
| N ₆ | = 84 | 14.29 „ | — | — | — | — | 14.19 |
| S ₃ | = 192 | 32.65 „ | — | — | — | — | — |
| 4H ₂ O | = 72 | 12.24 „ | 12.21 | 12.31 | — | — | — |
| <hr/> V(SCN) ₃ .3KSCN.4H ₂ O = 588 | | | 100.00 % | | | | |

SPERANSKI, in seiner Abhandlung¹ über das Chromsulfocyanat und das Kaliumchromosulfocyanat, das er als ein komplexes Salz betrachtet, giebt für das Kaliumchromosulfocyanat die Werte der molekularen Gefrierpunktserniedrigung, welche sich denjenigen, welche man für ein komplexes Salz berechnen würde, nähern.

Ich habe auch, wie SPERANSKI, das Verhalten des Kaliumvanadinsulfocyanats durch die kryoskopische Methode untersucht und dabei die folgenden Werte erhalten:

| Wasserfreie Substanz in 100 Teilen Wasser: | Gefrierpunkts- erniedrigung: | Molekulare Erniedrigung für die Formel V(SCN) ₃ .3KSCN berechnet: |
|---|---------------------------------|--|
| 0.3270 | 0.115° | 181.48 |
| 0.4822 | 0.160° | 171.21 |
| 0.9014 | 0.270° | 154.54 |
| 1.6758 | 0.490° | 150.88 |
| 3.3320 | 0.920° | 142.47 |
| 3.4278 | 0.940° | 141.49 |

Aus den erhaltenen Werten, wie übrigens auch aus den chemischen Reaktionen, folgt, daß das Kaliumvanadinsulfocyanat das Verhalten eines Doppelsalzes zeigt und daß es in verdünnter wässriger Lösung fast vollständig gespalten wird. Die von mir untersuchten Lösungen waren gleich vor dem Versuch bereitet. Aus

¹ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 28, 333.

der Vergleichung obiger Werte mit denjenigen, welche SPERANSKI für das Kaliumchromosulfocyanat erhalten hat, sieht man gleich, daß die wässerigen Lösungen der beiden Salze sich in einer ganz verschiedenen Weise verhalten. Das Kaliumchromosulfocyanat kann als ein komplexes, von der Chromosulfocyan säure abgeleitetes Salz betrachtet werden, während das Kaliumvanadinsulfocyanat als ein Doppelsalz angesehen werden muß. Die von SPERANSKI erhaltenen Werte waren folgende:

| Wasserfreies Salz in 100 Teilen Wasser: | Gefrierpunkts- erniedrigung: | Molekulare Erniedrigung für die Formel $\text{Cr}(\text{SCN})_3\text{K}_3$ berechnet: |
|--|---------------------------------|---|
| 0.4174 | 0.055° | 80.52 |
| 0.6221 | 0.090° | 74.83 |
| 1.068 | 0.145° | 67.79 |
| 2.078 | 0.255° | 63.49 |
| 4.119 | 0.485° | 60.90 |
| 4.194 | 0.490° | 60.44 |

Die Reaktionen, welche das Chromsalz zeigt, entsprechen vollkommen dem Verhalten eines komplexen Salzes.

Ammoniumvanadinsulfocyanat, $\text{V}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{SCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Um dieses Salz zu bereiten, habe ich die Methode befolgt, welche ich für das entsprechende Kaliumsalz angewandt habe, d. h. ich habe zu einer Lösung von schwefelsaurem Vanadinsesquioxyd die berechnete Menge Ammoniumsulfocyanat hinzugefügt, durch Alkohol das gebildete Ammonsulfat entfernt und das Salz endlich aus Wasser umkrystallisiert.

Das Ammoniumvanadinsulfocyanat stellt angehäuften, dunkelgrünen, fast schwarzen Krystalle dar, die ein wechselndes Farbenspiel besitzen. In gepulvertem Zustande ist es blutrot. Es krystallisiert aus sehr konzentrierten Lösungen mit 4 Molekülen Wasser, welche es im Vakuum über Schwefelsäure verliert. Wasserfrei ist es okerartig. Über 100° erhitzt, verhält es sich wie das entsprechende Kaliumsalz. Es ist in Wasser äußerst leicht mit rotbrauner Farbe löslich, die Lösung geht beim Stehen ins Grüne über, nimmt aber beim Erhitzen die ursprüngliche Farbe wieder an.

Die Lösungen von Ammoniumvanadinsulfocyanat entwickeln mit Alkali Ammoniak und lassen einen bald braun werdenden Niederschlag von $\text{V}(\text{OH})_3$ ausfallen. Mit den anderen Reagentien verhalten sie sich wie die Lösungen des entsprechenden Kaliumsalzes.

Bei der quantitativen Analyse des Salzes habe ich das Wasser, das Vanadin, das Ammoniak und den Stickstoff bestimmt. Das Ammoniak wurde durch Kali verdrängt, durch Salzsäure absorbiert und das gebildete Salmiak gewogen. Das Wasser habe ich aus dem Gewichtsverlust der Substanz beim Erhitzen auf 100° (I) oder beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure (II) bestimmt. Das Vanadin wurde durch $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung ermittelt. Die erhaltenen Resultate waren die folgenden:

I. 0.2115 g Substanz verloren 0.0286 g H₂O und entfärbten 4.05 ccm KMnO₄-Lösung.

II. 0.3524 g Substanz verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0.0476 g H₂O.

III. 0.4247 g Substanz entfärbten: a) 8.15 ccm, b) 8.17 ccm $\frac{1}{10}$ -normale KMnO₄-Lösung.

IV. 0.1383 g Substanz gaben 30.5 ccm Stickstoff bei 760 mm und 27.6° entsprechend 0.0335 g Stickstoff.

V. 0.4750 g gaben 0.1442 g Ammoniumchlorid.

Daraus berechnet man

| | Berechnet: | | Gefunden: | | | |
|---------------------------|------------|-------|-----------------|-------|-------|--|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | |
| V = 9.71 | 9.77 | — | a) 9.78 b) 9.81 | — | — | |
| 3NH ₄ = 10.28 | — | — | — | 10.21 | — | |
| 9N = 24.00 | — | — | — | — | 24.22 | |
| 4H ₂ O = 13.72 | 13.52 | 13.51 | — | — | — | |

Das Verhalten des Ammoniumvanadinsulfocyanats gegenüber den Reagentien ist gleich demjenigen eines Doppelsalzes, welches in seine Komponenten gespalten ist. Das wird auch durch sein kryoskopisches Verhalten bestätigt, wie die hier mitgeteilten Zahlen zeigen:

| Wasserfreies Salz in 100 Teilen Wasser: | Gefrierpunkts- erniedrigung: | Molekulare Erniedrigung für die Formel V(SCN) ₃ ·3NH ₄ SCN berechnet: |
|--|---------------------------------|---|
| 0.4444 | 0.180° | 183.4 |
| 0.7290 | 0.290° | 180.2 |
| 1.1676 | 0.455° | 176.5 |
| 1.4519 | 0.555° | 173.1 |
| 2.0399 | 0.755° | 167.6 |

Für das Ammoniumchromosulfocyanat erhält man Zahlen, welche mit den für die Formel des komplexen Salzes, Cr(SCN)₃(NH₄)₃, berechneten sehr gut übereinstimmen. Ich behalte mir vor, dieselben zu veröffentlichen, sobald ich die Bestimmungen wiederholt haben werde.

Natriumvanadinsulfocyanat, $V(SCN)_3 \cdot 3NaSCN \cdot 12H_2O$.

Zu einer Lösung von schwefelsaurem Vanadinsesquioxyd habe ich die berechnete Menge Natriumsulfocyanat hinzugefügt, das ich aus Rhodanammonium durch Ätznatron dargestellt hatte. Das entstandene Natriumsulfat wurde durch Alkohol eliminiert und das Doppelsalz aus Wasser umkrystallisiert.

Das Natriumvanadinsulfocyanat stellt groſe, granatrote, krystallinische Tafeln dar; man kann es auch in ebenfalls granat-roten, krystallinischen Blättchen erhalten, die ein schönes wechselndes Farbenspiel besitzen. Die ersten krystallisieren aus äufserst konzentrierten Lösungen, die zweiten aus syrupdicken, übersättigten Lösungen: beide Modifikationen enthalten 12 Moleküle Wasser. Versucht man es zu pulverisieren, so erhält man eine teigige Masse, weil das sehr hygroskopische Salz aus der Luft die Feuchtigkeit anzieht.

Bei 100° oder im Vakuum über Schwefelsäure verliert es sein Krystallwasser, in welchem es bei 68° schmilzt. In wasserfreiem Zustande ist es ebenfalls okerartig. Bei 110° zersetzt es sich wie die schon früher beschriebenen analogen Salze, und gegenüber den Lösungsmitteln und den Reagentien verhält es sich genau wie jene.

Ich habe die quantitative Bestimmung des Vanadins, des Kohlenstoffes, des Wassers, des Natriums ausgeführt und dabei die folgenden Resultate erhalten:

I. 0.6462 g Substanz entfärbten 9.5 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. $KMnO_4$ -Lösung.

II. 0.4124 g Substanz entfärbten 6.08 „ „ „ „

III. 0.3540 g Substanz gaben 0.1087 g Na_2SO_4 .

IV. 0.4258 g Substanz gaben 0.1681 g CO_2 und 0.1368 g H_2O .

(Letzteres hatte saure Reaktion.)

V. 0.2600 g Substanz gaben 27.2 ccm Stickstoff bei 762 mm und 21.5° entsprechend 0.0315 g Stickstoff.

VI. 0.2142 g Substanz gaben 22 ccm Stickstoff bei 763 mm und 15.4° , entsprechend 0.0261 g Stickstoff.

VII. 0.5422 g Substanz verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0.1713 g H_2O und entfärbten 8.15 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. $KMnO_4$ -Lösung.

Aus obigen Daten berechnet man:

| | | Berechnet: | | Gefunden: | | | | | | |
|--------------------|-------|------------|------|-----------|------|-------|-------|-------|-----|-------|
| | | | | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. |
| V | = 51 | 7.45 % | 7.47 | 7.51 | — | — | — | — | — | 7.63 |
| 3Na | = 69 | 10.09 „ | — | — | 9.94 | — | — | — | — | — |
| 6C | = 72 | 10.53 „ | — | — | — | 10.75 | — | — | — | — |
| 6S | = 192 | 28.07 „ | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 6N | = 84 | 12.28 „ | — | — | — | — | 12.15 | 12.20 | — | — |
| 12H ₂ O | = 216 | 31.58 „ | — | — | — | 32.12 | — | — | — | 31.47 |

$$V(SCN)_3 \cdot 3NaSCN \cdot 12H_2O = 684 : 100.00$$

Ich habe auch für die Lösungen des Natriumvanadinsulfocyanats die Gefrierpunktserniedrigungen bestimmt; die erhaltenen Resultate folgen hier:

| Wasserfreies Salz in 100 Teilen H_2O : | Gefrierpunkts- erniedrigung: | Molekulare Erniedrigung für die Formel $V(SCN)_3 \cdot 3NaSCN$ berechnet: |
|---|---------------------------------|---|
| 1.1141 | 0.360° | 151.23 |
| 1.9686 | 0.640° | 152.15 |
| 2.6501 | 0.845° | 149.22 |
| 4.7654 | 1.460° | 143.39 |

Diese Zahlen entsprechen dem Verhalten eines Doppelsalzes, das dem Natriumvanadinsulfocyanat zukommt. Sie bleiben konstant, auch nachdem die Lösungen einige Zeit gestanden haben.

Es muß bemerkt werden, daß, während das Kalium- und das Ammoniumvanadinsulfocyanat in ihrer Zusammensetzung, ihren physikalischen Eigenschaften u. s. w. genau den analogen Chromsalzen entsprechen, das Natriumvanadinsulfocyanat eine verschiedene Anzahl Krystallwassermoleküle enthält, als das mit 7 Molekülen Krystallwasser von ROESLER beschriebene entsprechende Chromsalz.¹ Da ich von dieser Verschiedenheit gar nicht überzeugt war, stellte ich das Natriumchromsulfocyanat aufs neue dar und analysierte dasselbe wieder.

Natriumchromsulfocyanat, $CrNa_3(CSN)_6 \cdot 12H_2O$.

Das Natriumchromsulfocyanat wurde von ROESLER durch Einwirkung von Rhodannatrium, das er aus Rhodanammonium und Soda bereitet hatte, auf eine Lösung von Chromsulfat dargestellt; das entstandene Salz wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Ich habe das Salz in analoger Weise dargestellt, jedoch habe ich nach Entfernung des Natriumsulfats durch Alkohol das Doppelsalz aus Wasser umkrystallisiert. Aus den sehr konzentrierten Lösungen habe ich stets hellrote, krystallinische Tafeln mit 12 Molekülen Krystallwasser erhalten, die sie im Vakuum über Schwefelsäure oder im Trockenschrank bei 100° verlieren. Auch dieses Salz ist zerfließlich. In wasserfreiem Zustande ist es purpur-violett. Es zersetzt sich bei 110°. Es ist ferner in Wasser äußerst leicht löslich, die

¹ ROESLER, „Über einige Chromidschwefelcyanverbindungen“ (*Lieb. Ann.* 141, 189).

Lösung ist rot-violett, sie wird aber mit der Zeit, wenn sie hinlänglich verdünnt ist, grün; bei der Erwärmung nimmt sie jedoch ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Gegenüber den Reagentien verhält es sich wie das entsprechende Kaliumsalz.¹

Die Analyse des Natriumchromsulfocyanats wurde vollständig ausgeführt, indem ich auch die Sulfocyangruppe durch die Methode VOLHARD's nach Entfernung des Chroms durch Ammoniak bestimmte.

Die Resultate sind die folgenden:

I. 0.7009 g Substanz gaben 0.0802 g Cr_2O_3 ; das Filtrat und das Waschwasser wurden auf 500 ccm gebracht und 15 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 -Lösung verbrauchten a) 122.1 ccm, b) 122 ccm jener Lösung.

II. 0.7736 g Substanz gaben 0.0881 g Cr_2O_3 .

III. 1.0213 g „ „ 0.1153 g Cr_2O_3 .

IV. 0.7205 g Substanz verloren im Vakuum auf Schwefelsäure 0.2253 g Wasser und gaben 0.0833 g Cr_2O_3 . Das Filtrat und das Waschwasser wurden auf 500 ccm gebracht; 119.1 ccm dieser Lösung füllten 15 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung und 350 ccm derselben Lösung gaben 0.1612 g von Na_2SO_4 .

V. 0.8994 g Substanz verloren im Heizwassertrockenschrank 0.2827 g Wasser.

Daraus berechnet man

| Berechnet: | | | Gefunden: | | | | |
|--|-------|---------------------------|-----------|------|------|-------|-------|
| | | | I. | II. | III. | IV. | V. |
| Cr | = 52 | 7.59 % | 7.83 | 7.79 | 7.72 | 7.91 | — |
| 3Na | = 69 | 10.06 „ | — | — | — | 10.33 | — |
| 6SCN | = 348 | 50.82 „ a) 50.82 b) 50.86 | — | — | — | 50.69 | — |
| 12H ₂ O | = 216 | 31.53 „ | — | — | — | 31.27 | 31.41 |
| <hr/> CrNa ₃ (SCN) ₆ = 685 | | | 100.00 | | | | |

Aus diesen meinen Versuchen folgt, daß das Natriumchromsulfocyanat analog dem entsprechenden Vanadinsalz, aus Wasser mit 12 Molekülen Krystallwasser krystallisiert. Man versteht leicht, wie ROESLER es mit wenigem Wasser erhielt, da dieser Forscher statt des reinen Wassers alkoholische Flüssigkeiten anwandte. Übrigens sind auch die von ihm mitgeteilten Analysen sehr wenig übereinstimmend und beweisen, daß das von ihm erhaltene Produkt nicht ganz rein war.

Die chemischen Reaktionen, sowie auch die kryoskopischen Bestimmungen beweisen, daß auch dieses Salz komplex ist. Die

¹ ROESLER und SPERANSKI, l. c.

bei den kryoskopischen Bestimmungen erhaltenen Werte sind die folgenden:

| Wasserfreies Salz in 100 Teilen Wasser: | Gefrierpunkts- erniedrigung: | Molekulare Erniedrigung für die Formel $\text{Cr}(\text{SCN})_2\text{Na}_3$ berechnet: |
|--|---------------------------------|--|
| 0.7132 | 0.100 ^o | 65.76 |
| 1.2738 | 0.185 ^o | 68.11 |
| 1.7462 | 0.250 ^o | 67.14 |
| 2.1405 | 0.300 ^o | 65.73 |
| 2.7540 | 0.390 ^o | 66.41 |
| 3.2763 | 0.470 ^o | 67.28 |
| 3.2763 (nach 48 Stunden) | 0.840 ^o | 120.24 |

Diese Werte beweisen, daß das Natriumchromsulfocyanat (wie die analogen Kalium- und Ammoniumverbindungen) das Verhalten eines komplexen Salzes zeigt, wenn seine Lösungen frisch bereitet sind; bleiben aber die letzteren eine Zeit lang stehen, so wird das Salz nach einiger Zeit in seine Komponenten gespalten, indem es alsdann das Verhalten eines Doppelsalzes auch den chemischen Reagentien gegenüber aufweist.

Ich habe auch versucht, das Nickelvanadinsulfocyanat darzustellen, aber es ist mir nur gelungen, eine grünliche, syrupdicke Masse zu erhalten, welche auch nach längerer Zeit oder durch Abkühlen keine Krystalle abscheiden liefs. Es ist mir ebenfalls nicht gelungen, das Baryumvanadinsulfocyanat zu erhalten; statt dessen krystallisierte aus der Lösung das Baryumsulfocyanat und blieb in der Flüssigkeit das Vanadinsulfocyanat zurück.

Das einfache Vanadinsulfocyanat, das man aus Vanadinsesquioxidsulfat und Rhodanbaryum erhält, stellt eine grüne, syrupöse Masse dar, aus welcher sich keine Krystalle abscheiden.

Aus den oben beschriebenen Versuchen kann man folgern:

1. Das Vanadin vermag in seiner Verbindungsform VX_3 mit dem Sulfocyanwasserstoff Verbindungen zu geben, welche analoge Zusammensetzung und wahrscheinlich auch analoge krystallinische Form wie die entsprechenden Chromverbindungen besitzen.

2. Während die Chromsulfocyanate, den Versuchen von SPERANSKI und mir zufolge, sich in wässriger Lösung wie komplexe Salze verhalten, werden die Sulfocyanodoppelsalze des Vanadins mit den Alkalimetallen in wässriger Lösung wie die Doppelsalze gespalten.

Durch diese Versuche wird wiederum die Analogie zwischen

den Verbindungen VX_3 und CrX_3 bestätigt, und man kann die Verschiedenheit in dem Verhalten ihrer wässerigen Lösungen durch die Verschiedenheit der Atomgewichte der Elemente erklären; dieser Verschiedenheit ist es zuzuschreiben, daß das Vanadinsesquioxyd ein basischeres Oxyd als das Chromsesquioxyd ist ($V(OH)_3$ in KOH unlöslich, $Cr(OH)_3$ löslich) und folglich, daß es weniger fähig ist, mit Sulfocyanwasserstoff eine komplexe Säure zu bilden.

Ich habe diesen Teil meiner Versuche, welcher beim Erscheinen der Arbeit der Herren J. LOCKE und H. EDWARDS abgeschlossen war, veröffentlicht, weil die genannten Forscher versprochen haben, auf den Gegenstand zurückzukommen. Da ich weitere Versuche im Gange habe, so behalte ich mir vor, darüber mitzuteilen, und es wird mir erfreulich sein, wenn die Versuchsergebnisse der beiden amerikanischen Chemiker die von mir, unabhängig von ihnen und vor ihnen erhaltenen Resultate bestätigen und erweitern werden.

Florenz, Pharm.-chem. Laborat. des k. Istituto di Studi Superiori.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. September 1898.
