

rührt her von einer größeren örtlichen Temperatursteigerung, die durch eine innigere Berührung mit Brennstoff veranlaßt wird.

Geht ein kalkarmer Stein aus dem Stadium des Hellrothen in das des Dunkelrothen über, so findet nur eine Aenderung im physikalischen Zustande des freien Eisenoxyds statt, welches die färbende Substanz in allen rothen Ziegeln ist.

Die nächste Mittheilung wird über die grünen und schwärzlichen Klinker handeln.

52. C. Rammelsberg: Ueber Vanadinverbindungen.

Es war eine seltsame Fügung der Umstände, daß Heinr. Rose, welcher zuerst die Existenz sauerstoffhaltiger flüchtiger Chlorverbindungen, den Metallsäuren proportional zusammengesetzt, an der rothen flüssigen Chromverbindung nachwies, bei seinen denkwürdigen Untersuchungen über die Glieder der Tantalgruppe, das Oxychlorid des Niobs für ein reines Chlorid (Unterniobchlorid) hielt, ein Irrthum, der erst nach seinem Tode von Marignac aufgedeckt worden ist. Jetzt kommt ein ganz ähnlicher Irrthum, der zu einer falschen Deutung der That-sachen Anlaß gegeben hat, beim Vanadin zum Vorschein.

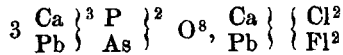
Wenig Chemiker haben Gelegenheit gehabt, sich mit den Verbindungen dieses seltenen Elements zu beschäftigen, und Berzelius hatte seine klassische Arbeit, die fast alles enthält, was wir bisher vom Vanadin wußten, mit unglaublich geringen Mengen Material ausgeführt.

Aus seinen Versuchen hatte Berzelius den Schluß gezogen, daß das Vanadin drei Oxydationsstufen hat, ein Suboxyd, ein Oxyd und eine Säure, und daß sich die Sauerstoffmengen in denselben = 1 : 2 : 3 verhalten. Diese Behauptung gründete sich auf zwei genau beobachtete That-sachen: 1) daß Vanadinsäure in Wasserstoffgas zu Suboxyd reducirt wird und dabei 17,3 Proc. Sauerstoff verliert; 2) daß dieses Suboxyd beim Erhitzen in Chlor ein gelbes flüchtiges Chlorid bildet, und daß dabei $\frac{1}{3}$ derjenigen Menge Vanadinsäure zurückbleibt, welche zur Bildung des Suboxyds erforderlich gewesen war. Indem Berzelius voraussetzte, das flüchtige Chlorid entspreche der Säure, schloß er, das Suboxyd enthalte $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffs der Säure. Demnach wurde die Vanadinsäure = VO^3 bezeichnet, und das Atomgewicht des Vanadins den Versuchen gemäß = 68,6 festgesetzt.

Die Analogie in dem chemischen Verhalten des Vanadins mit Chrom, Molybdän und Wolfram diente diesen Schlüssen zur Bestätigung, denn die Säureanhydride aller dieser Elemente werden als RO^3 angesehen.

Vor 12 Jahren hatte ich Gelegenheit, das krystallisirte Vanadinbleierz von Windischkappel in Kärnthen zu untersuchen. Ich zeigte,

dafs seine Krystallform mit der des Pyromorphits und Mimetesits, also auch des Apatits sehr genau übereinstimmt, dafs es isomorph ist mit diesen Phosphaten und Arseniaten von Blei oder Calcium, welche 1 Mol. Chlorid oder Fluorid auferdem enthalten, und durch



bezeichnet werden.

Seine Zusammensetzung ergab sich in der That als analog, da aber die Anhydride der Phosphorsäure und Arsensäure 5 Atome Sauerstoff enthalten, so mufste, Vanadinsäure = VO^3 genommen, die Formel

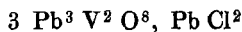


angenommen werden. Ein Gehalt der Krystalle an Phosphorsäure (0,5 Proc.) bestätigte die Isomorphie der Vanadate mit den Phosphaten und Arseniaten und veranlafste mich zu dem Ausspruch, entweder sei dies ein Fall von Isomorphie bei ungleicher Constitution, oder aber die Vanadinsäure enthalte gleichfalls 5 At. Sauerstoff, was indessen bei den von Berzelius gefundenen Sauerstoffmultiplen nicht annehmbar sei.

Die in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten von Schafarik, Czudnowiz und Hauer haben die Annahme Berzelius's von der Natur der Vanadinsäure zur Grundlage.

Vor Kurzem jedoch hat Roscoe in einer vortrefflichen Abhandlung*) dargethan, dafs die Anzahl und die Zusammensetzung der Oxyde des Vanadins andere sind, als Berzelius angenommen hatte. Roscoe hat nämlich gefunden, dafs das flüchtige Vanadinchlorid ein Oxychlorid ist, welches dem Phosphoroxychlorid entspricht. Was also in VCl^3 bei Berzelius 1 At. V war, ist in der That ein Monoxyd VO , ein Radikal, welches mit Chlor das flüchtige Chlorid VOCl^3 bildet.

Hieraus folgt nun weiter, dafs die Vanadinsäure, gleich der Phosphor- und Arsensäure, aus 2 Atom. Metall und 5 Atom. Sauerstoff bestehen müsse, so dafs also die Formel des Vanadinbleierzes



und seine Isomorphie mit den Phosphaten und Arseniaten erklärt ist. Das Atg. des Vanadins fand Roscoe = 56,14, und überzeugte sich dabei von der Genauigkeit der Berzelius'schen Zahlenresultate.

Eine Auflösung von Vanadinsäure wird durch reducirende Substanzen grün oder blau, indem niedere Oxydationsstufen entstehen. Roscoe hat sich zur Ermittlung ihrer Zusammensetzung der volumetrischen Bestimmung mittelst übermangansauren Kalis bedient, welche früher schon von Czudnowiz für denselben Zweck, und von mir für die Oxyde des Molybdäns mit Vortheil benutzt worden ist.

*) Phil. Transact. 1868.

Mittelst dieser Methode fand er, daß die Vanadinsäure durch Oxalsäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff etc. $\frac{1}{2}$ ihres Sauerstoffs verliert, die blaue Auflösung mithin VO^2 oder V^2O^4 enthält, d. h. das blaue Vanadinoxid, dessen Salze Berzelius beschrieben hat. Ich muß aber darauf aufmerksam machen, daß Roscoe's Resultat im Widerspruch mit dem von Czudnowiz steht, wonach das Oxyd der durch H^2S erhaltenen blauen Auflösung V^2O^3 sein würde.

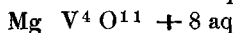
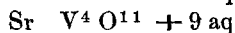
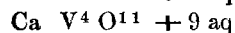
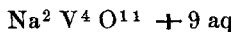
Durch Reduktion einer Auflösung von V^2O^5 mittelst Magnesium sollen $\frac{2}{3}$ des Sauerstoffs der Säure entzogen werden. Das Oxyd der grünen Auflösung wäre demnach V^2O^3 , d. h. dasselbe, welches durch Reduktion der Säure in Wasserstoff (Berzelius's Suboxyd) entsteht.

Endlich behauptet Roscoe, daß die Vanadinsäure in saurer Auflösung durch Zink oder Natriumamalgam unter Verlust von $\frac{2}{3}$ ihres Sauerstoffs zu VO oder V^2O^2 reducirt werde. Er beschreibt die Auflösung dieses von ihm auch auf trockenem Wege dargestellten Monoxyds als eine blaue, sehr stark oxydirend wirkende Flüssigkeit, welche Indigo bleicht. Aber auch hier ist daran zu erinnern, daß Czudnowiz mittelst Zink keine blaue, sondern eine grüne Flüssigkeit erhielt, und daß die Reduktion dabei kaum über das Bioxyd hinausgegangen war. Man sieht also, daß diese Versuche einer Wiederholung bedürfen.

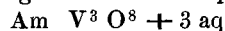
Eine wirkliche Vanadinsäure ist nicht bekannt, und die Angabe Hauer's, die durch Salpetersäure gefällte Säure gebe beim Erhitzen 16,8 Proc. Wasser, steht mit den Anführungen Berzelius's in geradem Gegensatz.

Die natürlichen Vanadate: Dechenit oder Eusynchit, Aräoxen und Vanadinit, sind oder enthalten $\overset{\text{II}}{\text{R}}^3 \text{V}^2 \text{O}^8$; ebenso treibt das Anhydrid aus den Alkalicarbonaten beim Glühen 3CO^2 aus und bildet $\overset{\text{I}}{\text{R}}^3 \text{VO}^4$. Doch möchte ich diese den Phosphaten entsprechenden Salze nicht für normale, sondern für basische halten, da eine solche Bezeichnung eher den von Berzelius untersuchten Salzen von Ammonium und Baryum, AmVO^3 und BaV^2O^6 , zukommt, welche den Metaphosphaten analog sind. Da sie wasserfrei sind, so entsprechen sie nicht den gewöhnlichen sauren Phosphaten und Arseniaten.

Die von Hauer untersuchten Salze sind saure, z. B.



oder



Ausgehend von $\overset{\text{I}}{\text{R}}\text{VO}^3$ als normalen, kann man diese als Bi- und Trivanadate bezeichnen. Auch Zwischenverbindungen scheinen (bei Am und Ba) vorzukommen. Es bedarf weiterer Untersuchungen, um zu wissen, ob diese Salze ausschliesslich Krystallwasser enthalten.

Ich füge diesen Salzen hier ein neues, sehr merkwürdiges Ammoniak-salz hinzu, welches aus der Vanadinsäure eines käuflichen, unreinen, vanadinsauren Natrons erhalten war. Die durch Essigsäure dunkelroth gefärbte Flüssigkeit gab bei freiwilligem Verdunsten sehr schöne braunschwarze Krystalle, welche, den Messungen zufolge, dem regulären System angehören und Combinationen von Oktaeder und Würfel sind. Sie lösen sich in Wasser mit dunkelrother Farbe auf, geben beim Erhitzen Wasser und Ammoniak und hinterlassen einen geschmolzenen braunrothen Rückstand.

Ich habe das Salz lange für ein saures vanadinsaures Ammoniak gehalten, doch zeigte es bei der Analyse gewisse schwer erklärliche Eigenthümlichkeiten.

Durch Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser wurde das Ammoniak ausgetrieben, und in Form von Ammonium-Platinchlorid bestimmt. Es entsprach 5,74—5,77 Proc. $\text{Am}^2 \text{O}$.

Die beim Erhitzen des Salzes bleibende Vanadinsäure löst sich in Schwefelsäure, auch bei Zusatz von Oxalsäure, nur theilweise auf; es bleibt ein graugrüner Rückstand.

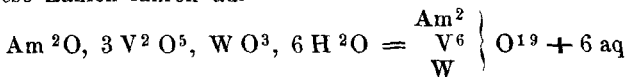
Fällt man das Salz mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, und glüht den gelbrothen Niederschlag, so bleibt eine dunkle Vanadinsäure, welche bei der Reduktion in Wasserstoff niemals die richtige Menge (82,5 Proc.) von $\text{V}^2 \text{O}^3$ liefert.

Fällt man die Säure mit Barytwasser, schmilzt den vanadinsauren Baryt mit kohlensaurem Alkali und zieht mit Wasser aus, so bleibt ein ziemlich reiner kohlenaurer Baryt zurück. Die farblose alkalische Flüssigkeit wird durch Chlorwasserstoffsäure gelb, und es bildet sich ein gelblichweifser Niederschlag, der durch sein Verhalten als Wolframsäure zu erkennen ist.

Das Salz ist also ein Doppelsalz, vanadinsaures und wolframsaures Ammoniak. Die Resultate der Analysen, hinsichtlich der Trennung beider Säuren allerdings nicht ganz genau, sind:

Vanadinsäure	59,75	60,18
Wolframsäure	23,41	
Ammoniumoxyd	5,76	
Wasser	11,08	
	<u>100.</u>	

Diese Zahlen führen auf



$\text{Am}^2 \text{O}$	=	52	=	58,26
$3 \text{V}^2 \text{O}^5$		547		24,70
W O^3		232		5,54
6aq		108		11,50
		<u>939</u>		<u>100.</u>

Es ist kein Grund vorhanden, das Salz als
 $2 \text{Am}^2\text{O}, 6 \text{V}^2\text{O}^5, \text{W}^2\text{O}^5, 12 \text{H}^2\text{O}$
 zu betrachten.

Handelt es sich hier um eine isomorphe Mischung? Nach A. Nordenskiöld wäre allerdings V^2O^5 isomorph mit MoO^3 und WO^3 .

Das Zusammenvorkommen von Vanadin und Wolfram in der Natur ist bisher noch nicht beobachtet, wohl aber enthält das Gelbleierz (molybdänsaures Blei) öfter etwas Vanadin.

Das beschriebene Ammoniak Salz erinnert an die phosphormolybdänsauren Salze, gleichwie an die gelbe, von Berzelius beschriebene Verbindung von Phosphorsäure, Vanadinsäure und Kieselsäure, sowie an das gelbe und rothe oktaedrische Natronsalz aus den Laugen von kaustischer Soda, auf dessen Vanadinegehalt ich schon früher aufmerksam gemacht habe*).

53. Alph. Oppenheim und G. Vogt: Ueber eine neue Bildungsweise des Resorcins.

Der folgende Versuch schließt sich an die Untersuchung der Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Chlorüre an, welche den Einen von uns fortdauernd beschäftigt**), und von der das folgende Resultat hier vorausgeschickt werden möge.

Von den einfach gechlorten Kohlenwasserstoffen sind bisher nur diejenigen ohne Einwirkung auf Schwefelsäure gefunden worden, welche zum Terpentingöl in näherer Beziehung stehen (wie Chlorterpinyll $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$, Chlormenthyl $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl}$ u. a.). Die übrigen, soweit sie bisher untersucht sind, bilden conjugirte Säuren in einer der folgenden drei Weisen:

- 1) Entweder sie lagern sich direct an Schwefelsäure an wie das Chlorallyl;
- 2) oder sie erzeugen mit Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure und chlorfreie Säuren, indem der Rest HSO_4 an die Stelle des Chlors tritt. So verhalten sich das Chloramyl, das gechlorte Propylen und, wie es scheint, allgemein alle Kohlenwasserstoffmonochlorüre mit einfach gebundenen Kohlenstoffatomen, d. h. der fetten Reihe;
- 3) oder sie verbinden sich unter Wasseraustritt zu gechlorten Säuren, welche sich nicht mehr von der Schwefelsäure, sondern von der schwefligen Säure ableiten. Dieses schon länger (1857 durch Hutchings) bekannte Verhalten zeigen die Chlorüre der

*) Monatsb. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1864. 680.

**) Berichte der Berliner Academie 1867 pg. 465 ff.