

Desorptionsbedingungen: jede Desorption gegen 30 cm³ 0,01 M Bleinitratlösung, pH $\sim$ 5,5 (ungepuffert), Dauer jeder Desorption 15 Min.

Tabelle 1. Austausch von adsorbiertem Thorium B gegen Bleiionen.

Adsorptionsbedingungen	Thorium B (% der Gesamtaktivität)			
	Desorption Nr.			am Papier verblieben
	1	2	3	
Lösung mit H ₂ S gesättigt, pH = 2	53	10	6	31
Kein H ₂ S eingeleitet, pH = 6	96	3	—	1

Der radiokolloidale Charakter des „Thorium B-Sulfids“ konnte auch durch Zentrifugenversuche nach der *Chamiéschen* Methode⁸ bestätigt werden. Während beim Schütteln in einem Vergleichsröhrchen nur 12% der Thorium B-Aktivität an den Wänden abgeschieden wurden — offensichtlich durch Adsorption — betrug die Abscheidung bei Zentrifugieren — also durch Adsorption plus Sedimentation — 57%.

Wir danken Herrn Prof. Dr. L. Ebert für sein förderndes Interesse.

Ein neues Verfahren zur Darstellung von wasserfreiem Vanadintrichlorid.

(Kurze Mitteilung.)

Von

V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.
(Eingelangt am 2. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Nov. 1950.)

Obwohl verschiedene Methoden zur Darstellung von wasserfreiem Vanadintrichlorid ausgearbeitet wurden¹⁻⁶, gehört diese Substanz immer noch zu den schwer zugänglichen Verbindungen. Während die Chlorierung

⁸ C. Chamié und M. Guillot, C. R. Acad. Sci. Paris **180**, 1187 (1930).

¹ O. Ruff und H. Lickfett, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 506 (1911).

² J. Meyer und R. Backa, Z. anorg. allg. Chem. **135**, 177 (1924).

³ J. Meyer und W. Aulich, Z. angew. Chem. **44**, 21 (1931).

⁴ F. Ephraïm und E. Ammann, Helv. chim. Acta **16**, 1273 (1933).

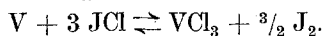
⁵ S. Bodfors, K. J. Karlsson und H. Sjödin, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 382 (1935).

⁶ H. Funk und C. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **244**, 94 (1940). Vgl. auch die Arbeiten von G. Jantsch, K. Bergmann, H. Rupp, Z. anorg. allg. Chem. **262**, 223 (1950), und H. J. Emeléus, V. Gutmann, J. chem. Soc. London **1949**, 2981.

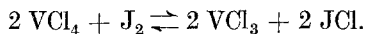
des Metalls bis zum Tetrachlorid führt, verläuft die Reduktion des schwierig zu handhabenden Tetrachlorids mit Wasserstoff nicht einheitlich. *Ruff* und *Lickfett*¹ führten daher die Reduktion des Tetrachlorids mit Schwefel durch, doch ist diese Methode nicht nur zeitraubend, sondern es ist schwierig, das Trichlorid ohne chemische Veränderung vom überschüssigen Schwefel zu trennen. Eine solche kann nur durch vorsichtiges Erhitzen im Vakuum einigermaßen zufriedenstellend erfolgen. *Funk* und *Müller*⁶ erhitzen ein Gemisch von Chlorschwefel und Vanadinpentoxyd in abgeschmolzenen Glasröhren auf 300°, konnten aber auch hier die Abtrennung vom entstandenen Schwefel nicht umgehen. Eine interessante Reaktion wird von *van Arkel*⁷ erwähnt, die in der Reduktion des Tetrachlorids mit Jod unter Bildung von Vanadintrichlorid und Jodmonochlorid besteht. Außer der Reaktionsgleichung liegen aber überhaupt keine Angaben über diese Reaktion vor.

Beim Studium der Reaktionen des Jodmonochlorids⁸ zeigte es sich, daß fein gepulvertes Vanadin mit Jodmonochlorid beim gelinden Erwärmen reagiert. Es bildet sich Vanadintrichlorid und freies Jod. Letzteres kann zusammen mit dem überschüssigen Jodmonochlorid durch Extraktion mit wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff vom Vanadintrichlorid getrennt werden. Man erhält reines, tief dunkelviolett gefärbtes Vanadintrichlorid.

Der Verlauf der Reaktion ist ohne weiteres verständlich. Jodmonochlorid wirkt auf Vanadin chlorierend. Während bei der Chlorierung des Metalls mit Chlor stets das Tetrachlorid entsteht, erfolgt hier die Bildung des Trichlorids entsprechend der Gleichung:



Es besteht die Möglichkeit, daß die dreiwertige Stufe deshalb festgehalten wird, weil das gleichzeitig entstehende Jod eventuell sich bildendes Tetrachlorid gemäß der von *van Arkel*⁷ gegebenen Reaktionsgleichung zum Trichlorid reduziert.



Aber auch die geringe Löslichkeit von Vanadintrichlorid in geschmolzenem Jodmonochlorid dürfte eine Rolle spielen. Daher ist es erforderlich, das Vanadin in feinsten Pulverform zur Reaktion zu bringen, um Umhüllungseffekte möglichst zu unterbinden. Ähnlich verhalten sich Verbindungen des Wismuts in Bromtrifluorid⁹. Die Fluorierung erfolgt nur bis zum unlöslichen Trifluorid und nicht bis zum Pentafluorid, das in Bromtrifluorid wesentlich leichter löslich ist¹⁰.

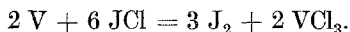
⁷ *A. E. van Arkel*, *Molecules and Crystals*, S. 92. London. 1949.

⁸ *V. Gutmann*, *Research* **3**, 337 (1950).

⁹ *H. J. Emeléus* und *A. A. Woolf*, *J. chem. Soc. London* **1950**, 164.

¹⁰ *V. Gutmann* und *H. J. Emeléus*, *J. chem. Soc. London* **1950**, 1046.

Bei dem neuen Verfahren zeigt sich erneut die Ähnlichkeit der Reaktionsweisen des geschmolzenen Jodmonochlorids mit dem Wasser und anderen wasserähnlichen Lösungsmitteln¹¹. Verschiedene Metalle werden von ihnen angegriffen, wobei der positive Lösungsmittelbestandteil entladen und abgeschieden wird, während das Lösungsmittelanion mit dem entstehenden Metallion zusammentritt.



Zur Durchführung der Darstellung wird fein verteiltes Vanadinpulver in einem trockenen Glasgefäß mit geschmolzenem Jodmonochlorid im Überschuß versetzt und dann über einen Rückflußkühler und einen Trockenturm mit der Atmosphäre verbunden. Man erhitzt vorsichtig durch Fächeln mit freier Flamme, bis die anfangs lebhaftere Reaktion, bei der Joddämpfe entstehen, durch die Dämpfe des siedenden Jodmonochlorids abgelöst werden. Man läßt erkalten, extrahiert mit vorher über Phosphorpentoxyd destilliertem Tetrachlorkohlenstoff, filtriert im Stickstoffstrom über einer Glassinterplatte, wäscht mit Tetrachlorkohlenstoff nach und trocknet im Vakuumexsikkator. Das violett gefärbte Pulver ist frei von Verunreinigungen, vorausgesetzt, daß das Vanadin vollkommen zur Reaktion gebracht worden war. Durch Auflösen einer kleinen Probe in Wasser kann man sich leicht davon überzeugen. Die Analyse ergab:

Ber. für VCl_3 : V 32,4, Cl 67,6. Gef. V 32,3, 32,6, Cl 67,4, 67,5.

Herrn Professor Dr. *H. J. Emeléus*, F. R. S., University of Cambridge, danke ich für die Überlassung reinsten Vanadinmetalles.

Zur Frage der Existenz eines höheren Fluorids des Mangans.

(Kurze Mitteilung.)

Von

V. Gutmann¹ und H. J. Emeléus.

Aus dem University Chemical Laboratory, Cambridge, England.

(Eingelangt am 8. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1950.)

Vor allem bei den in mehreren Wertigkeitsstufen auftretenden Übergangselementen ist im allgemeinen Fluor bestrebt, Verbindungen der höchsten Wertigkeitsstufen der betreffenden Elemente zu bilden. So gibt es z. B. ein Vanadinpentafluorid, Wismutpentafluorid, Kobalttrifluorid, Osmiumoctofluorid und Silberdifluorid, aber keine anderen binären Halogenide der entsprechenden Wertigkeitsstufen. Es ist daher erstaunlich, daß nur zwei Fluoride des Mangans, nämlich das Difluorid

¹¹ V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

¹ Derzeit: Institut für Allgemeine Chemie, Techn. Hochschule Wien.