Einige Beobachtungen über die elektrolytische Darstellung der Vanadosalze und über die Eigenschaften der Vanado- und Vanadisalze.

Von

L. MARINO.¹

In Nummer 12 der Zeitschrift für Elektrochemie² teilt T. J. RUTTER in einer kurzen vorläufigen Note mit obigem Titel einige Beobachtungen über die elektrolytische Darstellung der Vanado- und der Vanadisalze mit; er hat auch das Studium ihrer Oxydation begonnen und will seine Resultate in der Folge veröffentlichen. Es ergibt sich aus seiner Mitteilung, daß es ihm mit der Methode, die ich in einer mit Prof. PICCINI³ gemeinsam publizierten Arbeit beschrieben habe, nicht gelungen ist, das feste Vanadosalz darzustellen, welches wir erhielten und analysierten. Da die sauren Lösungen von Vanadosalzen spontan Wasserstoff entwickeln, so hält RUTTER die von uns angewandte Platinelektrode für ungeeignet und empfiehlt daher die Reduktion unter Benutzung einer Quecksilberkathode auszuführen. Auf diese Weise soll eine höhere Überspannung ausgebildet werden und die Reduktion viel leichter von statten gehen; RUTTER konnte so, bei Gegenwart von Ammoniumsulfat, schnell und in beliebiger Ausbeute das Doppelsulfat $\text{VSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gewinnen.

Da ich mich⁴ seit einiger Zeit ebenfalls mit dieser Frage gelegentlich einer Untersuchung über die Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen des Vanadins beschäftige, deren Resultate ich erst nach völliger Überwindung gewisser technischer

¹ Ins Deutsche übertragen von R. J. MEYER.

² RUTTER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 12 (1906), 230.

³ PICCINI und MARINO, *Z. anorg. Chem.* 32 (1902), 55.

⁴ MARINO, *Z. anorg. Chem.* 32 (1902), 71.

Schwierigkeiten publizieren möchte, so will ich nur bemerken, daß sich die Reduktion schwefelsaurer Lösungen in kürzester Zeit und mit bester Ausbeute auch mit einer Platinkathode vollzieht, so daß es vollständig überflüssig erscheint, Metalle anzuwenden, die zur Erzeugung einer Überspannung befähigt sind. Wählt man eine geeignete Konzentration (5—60 % Vanadylsulfat) und eine Badspannung von 4—5 Volt, sorgt man ferner dafür, daß die Lösung sich nicht wesentlich erwärmt und vermeidet man schließlich einen größeren Säureüberschuß, so erhält man nach Zufügung des Alkalisulfats sowohl das Kalium- als auch das Ammoniumdoppelsalz in kristallisiertem Zustande aus derselben Elektrolytlösung. Hieraus folgt, daß eine blanke Platinelektrode die Reduktion nicht hindert, wenn die Lösung schwefelsauer ist; deutlicher wird ihr Einfluß dagegen in chlorwasserstoffsäuren Lösungen: die violette Lösung wird bei Gegenwart auch eines nicht platinieren Platinbleches sehr schnell grün, während eine stürmische Wasserstoffentwicklung auftritt. Diese Beobachtung ist bereits in meiner Arbeit erwähnt; in Analogie hiermit hat PETERS¹ dieselbe Erscheinung am Chromochlorid konstatieren können. Trotzdem halten sich die violetten Lösungen, so lange der Strom nicht unterbrochen wird, sehr gut, vorausgesetzt, daß man die sich allmählich erschöpfende Säure ersetzt. Hieraus ergibt sich ohne weiteres, daß die Schwierigkeiten bei der Reduktion weniger durch die geringe Überspannung an der Platinkathode verursacht werden, als vielmehr durch die rein chemischen Einflüsse, die von seiten der Vanadosalze begünstigend auf die Wasserzersetzung einwirken und vor allen Dingen durch den Einfluß des Sauerstoffs, der zweifellos sehr bedeutungsvoll ist. So ist beispielsweise die Konzentration der Chlorwasserstoffsäure von größter Bedeutung für den Verlauf der Reduktion, da die Umwandlung in das Trichlorid nach der Gleichung:

erfolgt.

Ist die Lösung annähernd neutral, so beobachtet man braune Flocken des Oxychlorids auf der Oberfläche der Flüssigkeit, und die Zersetzung geht bedeutend langsamer vor sich. Die Verwendung einer Quecksilberkathode würde daher höchstens den Vorteil haben, die Stromausbeute ein wenig zu steigern.

RUTTER bestätigt ferner die stark reduzierenden Eigenschaften

¹ PETERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 26, 216.

der Vanadosalze, die ich beschrieben habe und fügt noch die Beobachtung hinzu, daß die sauren Lösungen der Vanadosalze Bromsilber zu reduzieren vermögen. In bezug hierauf möchte ich auf eine Stelle meiner Mitteilung hinweisen, die sich auf Seite 69 derselben findet: „Die Salze des Zinns, Silbers, Goldes, Platins, Quecksilbers werden durch Vanadosulfat zu den betreffenden Metallen reduziert.“ Aus folgendem ergibt sich, weshalb ich der besonders großen Empfindlichkeit der Silbersalze keine weitergehende Aufmerksamkeit zugewendet habe.

Ich bediente mich zum Zwecke der Identifizierung der Vanadosalze des Kupfersulfats, aus dessen Lösung metallisches Kupfer gefällt wird; statt dessen empfiehlt RUTTER Silbersulfat anzuwenden, das selbst in sehr verdünnten Lösungen einen Niederschlag gibt, während ebenso verdünnte Lösungen von Kupfersulfat unempfindlich gegen Vanadosalze sind. Allerdings erhöht nach RUTTER die Gegenwart des Kupfersalzes die Empfindlichkeit der Reaktion, so daß man Spuren von Vanadosalzen nachweisen kann, wenn man zur Lösung zuerst Silbersulfat und dann einen Tropfen Kupfersulfatlösung zufügt.

Hierzu muß erwähnt werden, daß bei der Reaktion der Vanadosalze mit Kupfersulfat unter Abscheidung von metallischem Kupfer Vanadisulfat nach der Gleichung:

entsteht und das letzteres durch das Silbersulfat von V^{III} zu V^{IV} unter Ausfällung von metallischem Silber oxydiert werden kann. Diese Fällung entsteht nun bei geringen Mengen erst nach einigen Minuten, erscheint jedoch sofort, wenn man einige Tropfen Kupfersulfat zusetzt.

Die Silbersulfatprobe kann daher für den Nachweis von Vanadinionen in den beiden genannten Oxydationsstufen dienen, doch gibt sie keine sichere Antwort auf die Frage, ob es sich um Vanado- oder um Vanadiionen handelt.

Allenfalls ließe sich das aus der größeren oder geringeren Geschwindigkeit ableiten, mit der das Silbersalz reduziert wird, insofern bei Gegenwart von Vanadosalz der Silberniederschlag sofort entsteht, während er sich langsam ausscheidet, wenn allein Vanadisalz zugegen ist.

Benutzt man dagegen Kupfersulfat, so wird nur soviel Kupfer ausgeschieden, bis nur noch Spuren von Vanadosalz vorhanden

sind — man kann also auf diese Weise eine quantitative Bestimmung ausführen — und zwar ist die Reaktion um so empfindlicher, je weniger Säure die Lösung enthält und je vollständiger das zur Lösung verwendete Wasser von Luft befreit wurde.

Übrigens ist die Empfindlichkeit der Silbersulfatprobe der der Kupfersulfatreaktion nur wenig überlegen; verdünnt man nämlich nach der vollständigen Abscheidung des metallischen Kupfers die Flüssigkeit ein wenig, so gibt Silbersulfat kaum noch eine merkliche Reaktion. Bei stärkerer Verdünnung bleibt die Reaktion zunächst aus, doch beginnt die Ausscheidung des Silberniederschlags nach einigen Minuten, wenn das Vanadisalz mit seiner geringeren Tendenz zur Oxydation seinen Einfluss geltend macht. Diese Oxydation wird bei Gegenwart von Kupfersulfat beschleunigt, wie ja auch RUTTER beobachtet hat.

Ich bin demnach der Ansicht, daß die von RUTTER empfohlene Modifikation der Reaktion auf Vanadosalze nicht annehmbar ist, da sie zu Irrtümern führen kann, insofern Silbersulfat mit Vanadisalzen reagiert.

Es folgt hieraus, daß zur Charakterisierung der Vanadosalze das Kupfersulfat das Spezialreagens bleiben wird, besonders aus dem Grunde, weil es zur quantitativen Bestimmung in den Fällen dienen kann, in denen Permanganat nicht anwendbar ist.

Florenz, Laboratorio di chimica Farmaceutica di R. Istituto di Studi Superiori, 31. März 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Mai 1906.