

692. Arthur Stähler und Heinz Wirthwein: Ueber die Vanadinesquisulfate.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. November 1905.)

Vor kurzem¹⁾ haben wir berichtet, dass das Titansesquisulfat, $Ti_2(SO_4)_3$, dessen Isolirung im wasserfreien Zustande uns gelang, in hohem Grade zur Bildung von complexen Titanschwefelsäuren ganz ähnlich der Récourea'schen Chromschwefelsäure neigt. An derselben Stelle haben wir auch die Beschreibung zweier Salze, nämlich eines Ammonium- sowie eines Rubidium-Salzes der Säure: $3 Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 + 25 H_2O$ gegeben.

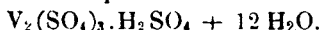
Ferner fanden wir, dass auch das Vanadinesquisulfat, das bis jetzt noch nicht bekannt war, in diese Reihe gehört.

Die einzigen, bisher näher untersuchten Sulfate des dreiwertigen Vanadins sind die im Jahre 1896/97 von Piccini²⁾ dargestellten Vanadinalaune. Unsere Bemühungen, eine complexe Vanadinesquisulfat-Schwefelsäure zu erhalten, sind nun in der That erfolgreich gewesen, da es uns gelang, auf ähnliche Weise wie beim Titan sowohl durch Zersetzung von Vanadiintrichlorid-hexahydrat mit Schwefelsäure, als durch elektrolytische Reduction einer schwefelsauren Vanadyllösung eine Säure von der Zusammensetzung: $V_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 12 H_2O$ darzustellen. In ihrer Zusammensetzung entspricht diese Säure der einfachsten Chromsulfatschwefelsäure von Récourea, von der sie sich nur im Krystallwassergehalt unterscheidet. Auch von der Vanadinschwefelsäure konnten zwei schön gefärbte Salze hergestellt werden, nämlich das Ammoniumsalz: $V_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 12 H_2O$, sowie das Rubidiumsalz: $Rb_2(SO_4) \cdot V_2(SO_4)_3 \cdot 12 H_2O$.

Beim Erhitzen ging die grüne Vanadinschwefelsäure unter Abgabe von Wasser und Schwefelsäure in das gelb gefärbte, wasserfreie Vanadinesquisulfat über, das ebenso wie die entsprechenden Sesquisulfate des Eisens, Chroms und Titans in Wasser und Schwefelsäure unlöslich ist.

Experimentelles

1. Vanadinesquisulfat-schwefelsäure:



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde genau so verfahren, wie bei der Titanschwefelsäure (loc. cit.) angegeben worden ist. Einerseits wurde vom Vanadinesquichlorid ausgegangen, das mit Schwefel-

¹⁾ Diese Berichte 38, 2620 [1905].

²⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 11, 106 [1896]; 13, 441 [1897].

säure im Vacuum mehrmals zur Krystallisation eingeengt und dann zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mit Eisessig geschüttelt wurde. Die zweite und wohl bequemere Methode besteht in der directen elektrolytischen Reduction des blauen Vanadylsulfates.

100 g Vanadinpentoxyd, 200 ccm Wasser und 100 ccm concentrirte Schwefelsäure wurden zunächst in der Kälte mit Schwefeldioxyd behandelt und dann auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Die filtrirte, blaue Lösung von Vanadylsulfat wurde darauf mit einem Strom von $n^{D/10} = 3.5$ Amp. reducirt. Als Kathode wurde amalgamirtes Blei, als Anode Platin verwandt. Anodenflüssigkeit war 25-procentige Schwefelsäure. Während der etwa sechsständigen Dauer der Reduction wurden Controlltitrationen mit $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung ausgeführt. Die ursprünglich rein blaue Lösung färbte sich bald grün, und das saure Vanadinsesquisulfat schied sich genau wie die Titanverbindung quantitativ ab. Nach der Filtration durch Asbest wurde mit Eisessig und Aether behandelt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die so isolirte Vanadinsesquisulfatschwefelsäure stellt ein grünes, stark seidenglänzendes Krystallmehl dar, das in Eisessig, Alkohol, Aether und 60-procentiger Schwefelsäure unlöslich ist. In Wasser und Salzsäure löst sie sich allmählich mit grüner Farbe auf. Bei vorsichtigem Erhitzen treten zunächst Wasser und Schwefelsäure aus unter Bildung von gelbem, wasserfreiem Vanadinsesquisulfat; bei höherer Temperatur bildet sich Vanadinpentoxyd.

Zur Bestimmung des Vanadins wurde die Substanz mit heisser, verdünnter Schwefelsäure übergossen und unter Einleiten von Kohlendioxyd mit $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganat bis zur Lösung und Rosafärbung titirt. Zur Controlle wurde mit Schwefeldioxyd reducirt und nach Verjagen ihres Ueberschusses die nunmehr blaue, vierwerthige Vanadinlösung nochmals titirt.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde in Salzsäure gelöst, mit etwas Salpetersäure oxydirt und mit Baryumchlorid gefällt.

0.2744 g Sbst.: 14.63 ccm $\frac{n}{10}$ -KMnO₄, desgl. nach der Reduction mit Schwefeldioxyd: 7.93 ccm. — 0.2260 g Sbst.: 12.55 ccm bzw. 6.25 ccm $\frac{n}{10}$ -KMnO₄. — 0.2830 g Sbst.: 0.0336 g H₂O. — 0.2484 g Sbst.: 0.3210 g BaSO₄.

V₂(SO₄)₃ · H₂SO₄ + 12 H₂O. Ber. Vd 14.53, SO₄ 54.52, H₂O 30.67.
Gef. » 14.80, 14.3, » 54.70, » 29.50.

2. Wasserfreies Vanadinsesquisulfat; V₂(SO₄)₃.

Das grüne saure Vanadinsesquisulfat wird in wenig Wasser gelöst und nach Zusatz von Schwefelsäure im Kohlensäurestrom langsam auf 180° erhitzt. Bei dieser Temperatur ist die Farbe des entstandenen pulvrigen Niederschlages rein gelb geworden. Er wird durch

poröses Porzellan filtrirt und, nachdem er möglichst schnell mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen worden ist, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

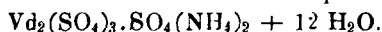
Das Vanadinesquisulfat ist ein mikrokristallinisches Pulver, das in Wasser, Alkohol, Aether und starker Schwefelsäure unlöslich, in Salzsäure mit gelbbrauner Farbe löslich ist. In kochender, verdünnter Schwefelsäure löst es sich allmählich mit grüner Farbe. Beim Erhitzen an der Luft zersetzt es sich unter Bildung von Vanadinpentoxyd.

0.2352 g Sbst.: 24.42 ccm $\frac{n}{10}$ -KMnO₄. Nach der Controllreduction mit schwefliger Säure: 12.22 ccm. — 0.1281 g Sbst.: 13.65 ccm bzw. 6.7 ccm. — 0.3186 g Sbst.: 0.5715 g BaSO₄.

Vd₂(SO₄)₃. Ber. Vd 26.6, SO₄ 73.4.

Gef. » 26.8, 26.4, » 73.8.

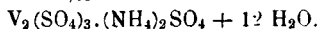
3. Ammonium-vanadinesquisulfat.



Ein Mol Vanadinschwefelsäure wird mit zwei Molen Ammoniumsulfat in Wasser gelöst und bei Luftabschluss eingekocht.

Nach kurzer Zeit scheidet sich das Salz in prachtvoll meergrünen Krystallen ab, die durch Platinschwamm filtrirt und mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen werden.

0.3288 g Sbst.: 17.12 ccm $\frac{n}{10}$ -KMnO₄-Lösung. Nach der Reduction mit SO₂: 8.61 ccm. — 0.2922 g Sbst.: 16.4 ccm bzw. 8.24 ccm KMnO₄. — 0.1978 g Sbst.: 0.2510 g BaSO₄. — 0.2004 g Sbst.: 0.2529 g BaSO₄. — 0.3451 g Sbst.: 0.1202 g H₂O. — 0.2550 g Sbst.: 7.2 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl. — 0.2498 g Sbst.: 6.86 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl.



Ber. Vd 13.86, SO₄ 52.00, NH₄ 4.89, H₂O 29.25.

Gef. » 13.40, 14.20, » 52.20, 52.9, » 5.10, 5.04, » 29.25.

Das Salz besteht aus in Wasser und Schwefelsäure unlöslichen, in Salzsäure löslichen, mikroskopischen Körnchen. Durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure tritt Zersetzung in Ammoniumsulfat und gelbes Vanadinesquisulfat ein. An der Luft hält es sich lange Zeit unverändert.

4. Rubidium-vanadinesquisulfat, V₂(SO₄)₃ · SO₄Rb₂ + 12H₂O.

Darstellung und Eigenschaften analog dem Ammoniumsalz.

0.4072 g Sbst.: 17.4 ccm KMnO₄ bzw. 8.9 ccm. — 0.3710 g Sbst.: 16.6 ccm bzw. 8.26 ccm. — 0.2534 g Sbst.: 0.2722 g BaSO₄, 0.0741 g Rb₂SO₄. — 0.3216 g Sbst.: 0.3432 g BaSO₄, 0.0975 g Rb₂SO₄. — 0.3934 g Sbst.: 0.0980 g H₂O.



Ber. V 11.72, SO₄ 43.98, Rb 19.55, H₂O 24.75.

Gef. » 11.20, 11.4, » 44.20, 43.9, » 18.90, 19.4, » 24.90.