

## Beiträge zur Kenntnis der Vanadinverbindungen.

Von

THOMAS F. RUTTER.

Mit 11 Figuren im Text.

Durch Abfassung meiner Dissertation<sup>1</sup> bin ich bisher verhindert gewesen auf eine Notiz<sup>2</sup> des Herrn MARINO einzugehen, in der er u. a. die Zuverlässigkeit der von mir<sup>2</sup> empfohlenen Silbersulfatprobe auf Vanadosalze in Frage stellt: da auch Vanadisalze imstande sind, Silbersulfat zu reduzieren, soll man Gefahr laufen, über das Vorhandensein der unteren Stufe des Vanadins irreführt zu werden; nur Kupfersulfat liefse sich ohne Vorbehalt verwenden.

Es läßt sich aber dartun, daß die Verwendung von Silbersulfat wenigstens ebenso zuverlässig ist, wie die von Kupfersulfat. An erster Stelle ist zu bemerken, daß die Verwendung von Kupfersulfat zur Unterscheidung der Vanado-(V<sup>IV</sup>) und Vanadi-(V<sup>V</sup>)salze nicht ganz einwandfrei ist. Entgegen der von mir früher<sup>3</sup> geäußerten Ansicht wird nämlich auch Kupfersulfat durch Vanadisulfat in saurer Lösung zu Kupfer reduziert. Daß die verwendete Vanadilösung kein Vanadosalz enthielt, steht außer Zweifel: die Darstellungsmethode der Vanadilösung mittels einer platinirten Platinelektrode, sowie das Reinigungsverfahren<sup>4</sup> des erhaltenen Kristallmehles machen die Anwesenheit des Vanadosalzes höchst unwahrscheinlich; weiter haben zahlreiche Analysen der sorgfältigst hergestellten Lösungen des Vanadisulfats gezeigt, daß die Lösungen immer ein wenig Vanadylsalz enthielten; und da Vanadyl- und

---

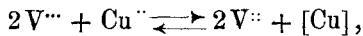
<sup>1</sup> Die katalytischen Eigenschaften des Vanadins. Inauguraldissertation, Leipzig 1906.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 49.

<sup>3</sup> *Z. f. Elektrochem.* **12** (1906), 230.

<sup>4</sup> STÄHLER und WIRTHWEIN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38** (1905), 3978.

Vanadosalze miteinander momentan reagieren, ist es ausgeschlossen, daß die verwendeten Vanadilösungen vanadosalzhaltig waren. Immerhin wurde die Probe in der Weise wiederholt, daß eine Lösung von etwa 1 g Vanadisulfat in 5 ccm 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zunächst mit 0.5 ccm  $\frac{1}{4}$  n Vanadylsulfatlösung, darauf mit 2 ccm gesättigter Kupfersulfatlösung versetzt wurde; nach gelindem Erwärmen siedete sich das Kupfer aus. Erhöht man die Konzentration des Vanadylsulfats nur noch ein wenig, so bleibt der KupfERNIEDERSCHLAG aus. Diese Tatsache erklärt sich daraus, daß die Vanadylsalzlösung imstande ist, metallisches Kupfer aufzulösen. Es besteht nämlich ein Gleichgewicht:



das ziemlich weit nach links verschoben ist.

Was dann die Anwendbarkeit des Silbersulfats betrifft, so gibt auch MARINO zu, daß seine Empfindlichkeit größer ist, als die des Kupfersulfats; er sagt: „Übrigens ist die Empfindlichkeit der Silbersulfatprobe der der Kupfersulfatreaktion nur wenig überlegen; verdünnt man nämlich nach der vollständigen Abscheidung des metallischen Kupfers die Flüssigkeit nur ein wenig, so gibt Silbersulfat kaum noch eine merkliche Reaktion“. Hier ist nicht gesagt, welche Vorsichtsmaßregeln während des Verfahrens getroffen worden sind. Wie weiter unten gezeigt wird, reagieren Vanadilösungen augenblicklich mit gelöstem Sauerstoff; möglicherweise ist während des Versuches ein wenig Sauerstoff hinzugekommen.

Über die relative Empfindlichkeit der Silber- und der Kupferprobe eine Vorstellung zu geben, will ich folgende Zahlen anführen. Schon bei einer Verdünnung von 1 m/Mol Vanadosalz im Liter gab Kupfersulfat keinen Niederschlag, während Silbersulfat einen deutlichen Niederschlag erzeugte; auch bei einer Verdünnung von  $\frac{1}{10}$  m/Mol im Liter rief Silbersulfat eine braune Färbung hervor. Bei weiterer Verdünnung versagte auch Silbersulfat; versetzt man eine Lösung, die  $\frac{1}{20}$  m/Mol im Liter enthält, mit Silbersulfat und dann mit Kupfersulfat, so entsteht eine Bräunung der Lösung, und es scheidet sich langsam eine schwarze amorphe Fällung von metallischem Silber aus; ersetzt man aber das Kupfersulfat durch Eisensulfat, so wird die Fällung weiß und kristallinisch.<sup>1</sup> Bemerkenswert ist, daß die Empfindlichkeit von der Reihenfolge des Ver-

<sup>1</sup> Vergl. S. 378 u. 395.

mischens abhängt, und zwar wird die Empfindlichkeit nur dann erhöht, wenn das Kupfersalz zuletzt zugesetzt wird.

Weiter sagt MARINO: „Bei stärkerer Verdünnung bleibt die [durch Vanadosalz hervorgerufene] Reaktion zunächst aus, doch beginnt die Ausscheidung des Silberniederschlages nach einigen Minuten, wenn das Vanadisalz... sich geltend gemacht hat.“ Dies Ergebnis widerspricht dem meinigen vollkommen. Nach meinen Versuchen (vgl. S. 378 u. flg.) gibt eine ganz konzentrierte, mit Silbersulfatlösung versetzte Vanadilösung nur sehr langsam einen Niederschlag; mäßig verdünnte Lösungen können sogar gekocht werden, ohne daß sich Silber ausscheidet.

Durch Zusatz von Kupfersalzen wird die Silberausscheidung beschleunigt, und zwar angenähert proportional der zugesetzten Menge. Aber auch in diesem Falle findet man, daß bei kleineren Silberkonzentrationen eine Induktions- oder Latenzperiode eintritt (vgl. S. 393 u. 394), die bei 0° C etwa 2—3 Stunden dauert. Erst nach dieser Zeit, auch in konzentrierten Vanadilösungen bei Anwesenheit beträchtlicher Mengen Kupfersulfat, scheidet sich eine merkliche Menge Silber aus. Dieser Fall tritt ein, sobald die Silberkonzentration auf 0.01 n (d. h. auf etwa ein Drittel einer gesättigten Silbersulfatlösung) herabsinkt.

Wir können also sagen: Ganz kleine Mengen Vanadosalz werden auch in Anwesenheit großer Mengen Vanadisalz durch Silbersulfat nachgewiesen. Will man auch Spuren von Vanadosalzen nachweisen, so darf die Vanadi- sowie die Silberkonzentration nicht konzentrierter als 0.01 n sein; dann darf man Kupfersulfatlösung ruhig zusetzen: ein sofort erscheinender Niederschlag, bzw. eine Trübung kann nur von vorhandenem Vanadosalz herrühren.

## Experimenteller Teil.

### 1. Einiges über das Verhalten der Vanadosalze.<sup>1</sup>

#### a) Herstellung.

Die elektrolytische Herstellung einer Lösung des zweiwertigen Vanadins bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Am einfachsten

---

<sup>1</sup> Der Ausdruck „Vanadinlösungen“ bezieht sich im folgenden auf sämtliche Oxydationsstufen. Die Salze des zweiwertigen Vanadins sind Vanadosalze, die des dreiwertigen Vanadisalze, die des vierwertigen Vanadylsalze, des fünfwertigen Vanadate genannt. Bezeichnet sind sie einfach durch die ein-

bedient man sich eines kleinen gläsernen Topfes zylindrischer Gestalt von etwa 8 cm Höhe und 5 cm Durchmesser. Oben wird er durch einen Gummistopfen geschlossen, durch den eine Tonzelle von  $\frac{1}{2}$  cm Durchmesser führt, die die Anode enthält; auch gehen durch den Gummistopfen zwei enge, zur Leitung eines Wasserstoffstromes dienende Röhren, sowie eine unten zugeschmolzene, die Platinkathode tragende, mit Quecksilber gefüllte Röhre. Die zu elektrolysierende Flüssigkeit wurde hergestellt, indem man die reinste Vanadinsäure unter gelindem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und gesättigter schwefliger Säure so lange versetzt, bis sich das Vanadin vollständig aufgelöst hat. Die tiefblaue Lösung des vierwertigen Vanadins wurde abgedampft, um die überschüssige schweflige Säure zu entfernen, und dann nach Abkühlung in das Elektrolyisiergefäß gebracht. Als Anodenflüssigkeit diente verdünnte Schwefelsäure.

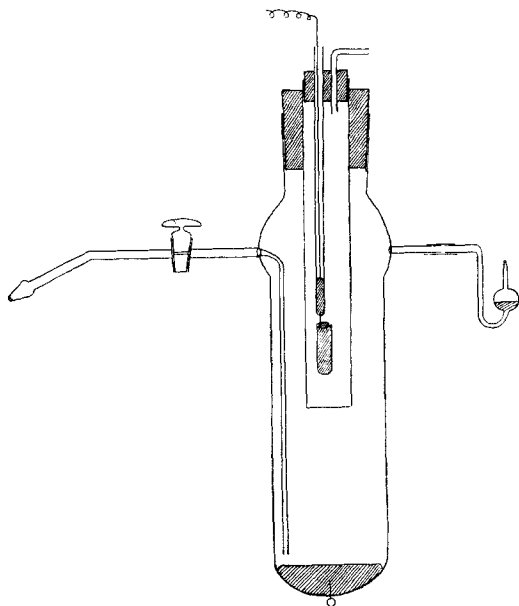


Fig. 1.

Bei einer Stromdichte von etwa 0.05 Ampere pro Quadratcentimeter unter Benutzung einer Primärspannung von 10 Volt entwickelte sich lebhaft Wasserstoff, und die Farbe der Flüssigkeit ging zuerst in das Grün der dreiwertigen Stufe, dann langsam in das Violett der zweiwertigen Stufe, das in der Literatur häufig lavendelblau genannt wird, über. Die Vollständigkeit der Reduktion läßt sich leicht an der reinviolettten Farbe der Lösung erkennen; ganz kleine Mengen des dreiwertigen Vanadins verursachen eine Farbenänderung.

---

fachen Kationen  $V^{+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ , ohne dafs hiermit behauptet werden soll, dafs diese Kationen in endlicher Menge vorhanden sind. Die Konzentrationen sind in Molen (= Grammformelgewichten) resp. Millimolen (= m/Mol) pro Liter angegeben.

Bald stellte sich heraus, daß der langsame Verlauf der Reduktion zu der zweiten Stufe dem Platin zuzuschreiben war; wie später gezeigt werden wird, zersetzt das Platin das schon gebildete violette Vanadosalz unter Wasserstoffentwicklung, so daß sich eine Platinelektrode zur Herstellung des zweiwertigen Vanadins wenig eignet. Als Kathode wurde deshalb Quecksilber verwendet, das die bedeutendste Überspannung erzeugt. Der Apparat wurde demnach folgenderweise umgestaltet (Fig. 1): Als Elektrolysisgefäß wurde ein großes, aus dickem Glase bestehendes Reagensglas verwendet, das unten einen eingeschmolzenen Platindraht trug, der das Quecksilber in Verbindung mit dem negativen Pole der Batterie setzte. Oben wurde das Rohr verengt und durch einen Gummistopfen geschlossen, durch den die Tonzelle ging, welche die Anode enthielt. Kurz unter dem Gummistopfen befand sich ein Ansatzrohr, durch das der entwickelte Wasserstoff entweichen konnte, sowie ein zweites Rohr, das innerhalb des Gefäßes von unten nach oben führte, durch die Wandung des Gefäßes hindurchging, dann mit einem Hahn versehen war, der mittels Schlifves luftdicht mit einem Exsikkator verbunden werden konnte. Das Gefäß wurde in eine Kältemischung gestellt und mit der Hochspannung (110 Volt) elektrolysiert. Nach der vollständigen Reduktion des Vanadins wurde das Gefäß in Verbindung mit dem zuerst mit Kohlensäure gefüllten, dann ausgepumpten Exsikkator gesetzt; durch Öffnung der Hähne wurde die violette Flüssigkeit in den Exsikkator herübergesaugt, in dem sie sich über Schwefelsäure befand. Nach wiederholtem Auspumpen wurde der Exsikkator geschlossen. Es ist mir nicht gelungen, die Bildung von Kristallen zu beobachten; vielmehr färbte sich die Flüssigkeit allmählich wieder grün, und das Vanadosalz verwandelte sich unter Wasserstoffentwicklung in das dreiwertige Vanadisalz. Wird dagegen der Kathodenflüssigkeit von vornherein schwefelsaures Ammoniak zugesetzt, so gelingt es leicht, das feste Doppelsalz  $\text{VSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in beliebigen Mengen in kurzer Zeit herzustellen. Da PICCINI und MARINO<sup>1</sup> die Eigenschaften der Vanadosalze eingehend untersucht haben, so wurden nur einige ergänzende Versuche angestellt.

#### b) Elektromotorisches Verhalten.

Die von PICCINI und MARINO mitgeteilten stark reduzierenden Eigenschaften dieser Salze konnte ich bestätigen. Um eine Vorstel-

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 55.

lung von der reduzierenden Kraft der Vanadosalze zu haben, wurden die Potentiale gemessen. Als Elektrode, die in die Vanadinlösung tauchte, diente hier, wie später eine glatte Platinelektrode, als Vergleichselektrode diente ein Quecksilber-Mercuro-sulfatelektrode in 0.5 n Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 4 l). Diese Elektrode war von Prof. LUTHER bei  $25^\circ$  sowohl mit der Kalomelnormalelektrode wie mit der Wasserstoffelektrode sorgfältig verglichen worden. Als wahrscheinlichste Werte ergaben sich für Zimmertemperatur 0.960 Volt bezogen auf den OSTWALD'schen, 0.679 Volt bezogen auf den NERNST'schen Nullpunkt.

Gemessen wurde, wie üblich, nach der Kompensationsmethode mit Kapillarelektroskop als Nullinstrument und WESTON-Element als Spannungsnormale.

I. Die Lösung war möglichst frei von  $\text{V}'''$  und enthielt im Liter:

$$\begin{aligned} (\text{V}^{\cdot\cdot}) &= 100 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 250 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \\ \varepsilon(\text{Pt}, \text{V}^{\cdot\cdot}, \text{V}''') - \varepsilon(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4) &= -0.909 \text{ Volt} \\ \text{,,} \quad - \varepsilon_0(\text{OSTWALD}) &= +0.051 \quad \text{,,} \\ \text{,,} \quad - \varepsilon_0(\text{NERNST}) &= -0.230 \quad \text{,,} \end{aligned}$$

II. Die Lösung enthielt:

$$\begin{aligned} (\text{V}^{\cdot\cdot}) &= 50 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{V}''') &= 50 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 250 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \\ \varepsilon(\text{Pt}, \text{V}^{\cdot\cdot}, \text{V}''') - \varepsilon(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4) &= -0.889 \text{ Volt} \\ \text{,,} \quad - \varepsilon_0(\text{OSTWALD}) &= +0.071 \quad \text{,,} \\ \text{,,} \quad - \varepsilon_0(\text{NERNST}) &= -0.210 \quad \text{,,} \end{aligned}$$

III. Die Lösung enthielt:

$$\begin{aligned} (\text{V}^{\cdot\cdot}) &= 33 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{V}''') &= 66 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 250 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \\ \varepsilon(\text{Pt}, \text{V}^{\cdot\cdot}, \text{V}''') - \varepsilon(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4) &= -0.881 \text{ Volt} \\ \text{,,} \quad - \varepsilon_0(\text{OSTWALD}) &= +0.079 \quad \text{,,} \\ \text{,,} \quad - \varepsilon_0(\text{NERNST}) &= -0.202 \quad \text{,,} \end{aligned}$$

IV. Die Lösung enthielt:

$$\begin{aligned} (\text{V}^{\cdot\cdot}) &= 25 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{V}''') &= 75 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 250 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon(\text{Pt}, \text{V}^{\cdot\cdot}, \text{V}^{\cdot\cdot\cdot}) - \varepsilon(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4) &= -0.875 \text{ Volt} \\ \text{,,} - \varepsilon_0 (\text{OSTWALD}) &= +0.085 \text{ ,,} \\ \text{,,} - \varepsilon_0 (\text{NERNST}) &= -0.196 \text{ ,,} \end{aligned}$$

V. Die Lösung enthielt:

$$\begin{aligned} (\text{V}^{\cdot\cdot\cdot}) &= 100 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 250 \text{ ,, ,, ,,} \\ (\text{V}^{\cdot\cdot}) &\text{ praktisch abwesend.} \\ \varepsilon(\text{Pt}, \text{V}^{\cdot\cdot\cdot}) - \varepsilon(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4) &= -0.460 \text{ Volt} \\ \text{,,} - \varepsilon_0 (\text{OSTWALD}) &= +0.500 \text{ ,,} \\ \text{,,} - \varepsilon_0 (\text{NERNST}) &= +0.219 \text{ ,,} \end{aligned}$$

Wegen der leichten Oxydierbarkeit der Vanadolösungen und wegen der mangelhaften Definition der letzten Lösung sind alle Zahlen nur als Annäherungswerte zu betrachten.

Trotz dieser Unsicherheit geht aus diesen Zahlen deutlich hervor, daß die Vanadosalze auch elektromotorisch sehr starke Reduktionsmittel sind (vom Charakter der Chromosalze) und daß es zwar leicht gelingt, eine praktisch vanadofreie Lösung (V) herzustellen, nicht aber eine Vanadolösung, die praktisch frei von Vanadiazid ist (I).

### c) Einige qualitative Reaktionen der Vanadosalze.

Vanadosulfat löst sich in konzentrierter Kaliumbikarbonatlösung leicht auf. Die Lösung ist rosa gefärbt und scheint verhältnismäßig beständig zu sein; durch Kochen fällt ein Niederschlag, der sich aber wieder in Schwefelsäure löst<sup>1</sup>, ohne dabei beträchtlich oxydiert zu werden. Die saure Lösung hat die Eigenschaft, Bromsilber glatt zu reduzieren; sie könnte eventuell in der Photographie Anwendung finden.

<sup>1</sup> An dieser Stelle möchte ich darauf aufmerksam machen, daß die in die Sammelwerke (DAMMER, Handbuch III, S. 704, (1893); EPHEIM, Das Vanadin und seine Verbindungen (1904), S. 17) übergegangene Angabe, nach Versuchen von ROSCOE löse sich Vanadyl (Vanadooxyd = VO) in Säuren unter Wasserstoffentwicklung, auf eine falsche Übersetzung der Roscoeschen Arbeit zurückzuführen ist. In seiner ersten Abhandlung über das Vanadin (*Phil. Trans.* 158 (1867), 1) sagt Roscoe: „Vanadium dioxide possesses a grey metallic lustre, dissolves in acids without evolution of hydrogen, and yields a lavender-coloured solution which bleaches strongly.“ Demgemäß verhält sich das Vanadyl Säuren gegenüber ganz wie ein gewöhnliches Metalloxyd.

Salpetersäure wird auch in ganz verdünnten Lösungen reduziert.

Über das Verhalten von Vanadolösungen zu Kupfer- und Silber-  
salzen ist schon Seite 369 das Wesentlichste erwähnt.

Verdünnte Lösungen von Vanadosulfat zersetzen sich auch  
in Abwesenheit von Sauerstoff unter Wasserstoffentwicklung.  
Konzentrierte Lösungen aber, sowie das feste Ammoniumsalz ent-  
wickeln gleichzeitig Schwefelwasserstoff. Auch das sorgfältig ge-  
trocknete Ammoniumsalz zerfließt nach wenigen Tagen auch unter  
Luftabschluss; eine Lösung des zersetzten Salzes riecht stark nach  
Schwefelwasserstoff und ergibt bald eine Fällung von Schwefel.

Vanadosalzlösungen haben die Eigenschaft, durch aufgelösten  
Sauerstoff sehr rasch oxydiert zu werden. Es wurden Versuche  
angestellt, um die Reaktionsgeschwindigkeit der Aufnahme von Sauer-  
stoff zu messen; bringt man eine bei 0° C gesättigte Sauerstoff-  
lösung in Berührung mit einer verdünnten ebenfalls auf 0° C ab-  
gekühlten Vanadosulfatlösung, so entsteht sofort Vanadisulfat. Bei  
dem Vermischen verwandelte sich die violette Farbe des Vanado-  
salzes augenblicklich in das Grün des Vanadisalzes, und die Flüssig-  
keit läßt keine Spur Vanadosalz nachweisen. Eine Messung der  
Reaktionsgeschwindigkeit erschien daher aussichtslos, da die Oxy-  
dationsgeschwindigkeit lediglich durch die Geschwindigkeit der Sauer-  
stoffzufuhr geregelt wird. Die Bildung von Wasserstoffsperoxyd  
konnte nicht nachgewiesen werden, doch ist beabsichtigt, diesen  
Punkt noch näher zu untersuchen.

Sehr charakteristisch verhält sich gegen eine Vanadosalzlösung  
Platin. Taucht man in eine solche ganz verdünnte Lösung ein sehr  
reines Platinblech, so entsteht nach kurzer Zeit um das Blech eine  
anscheinend farblose Schicht. Verwendet man ein platinirtes Platin-  
blech, so entwickelt sich lebhaft Wasserstoff, der leicht angezündet  
werden kann. Versetzt man weiter eine Vanadosalzlösung mit einem  
Tropfen Platinchlorwasserstoffsäure, so braust die Flüssigkeit plötzlich  
auf: das entstandene metallische Platin katalysiert äußerst stark die Zer-  
setzung der Lösung, die augenblicklich ihre Farbe in Grün verwandelt.

Sehr wesentlich für die späteren Versuche ist das gegenseitige  
Verhalten der verschiedenen Oxydationsstufen des Vanadins zuein-  
ander. Durch Vermischung mit den anderen Oxydationsstufen des  
Vanadins stellt sich augenblicklich das Gleichgewicht ein; Vanado-  
und Vanadylsalze geben sofort eine grüne Vanadilösung; Vanadin-  
säure mit Vanadosalz versetzt gibt zuerst Vanadylsalz und dann  
mit zunehmendem Vanadosalz eine grüne Vanadilösung.



## 2. Einiges über das Verhalten der Vanadialze.

### a) Herstellung.

Während eines Versuches, eine Vanadosalzlösung durch Abdampfen an der Luft zu konzentrieren (wobei jedoch die Lösung sich bald oxydierte), bemerkte ich, daß die Lösung bei einer gewissen Konzentration zu einer festen grünen Masse erstarrte. Die Masse löste sich nur langsam im Wasser wieder auf; mit Wasser versetzt gab es einen Brei von seideglänzenden Kristallen, der mit Eisessig und Äther gewaschen wurde. Diese Kristalle wurden zu gleicher Zeit von STÄHLER und WIRTHWEIN<sup>1</sup> beschrieben, die sie auch auf elektrischem Wege hergestellt haben. Wie schon gezeigt worden ist, wird die Herstellung einer Vanadosalzlösung durch die Anwendung einer Quecksilber- wie auch einer Bleielektrode wegen der „Überspannung“ begünstigt, durch die Anwendung einer Platinelektrode beeinträchtigt. Will man also nur das dreiwertige Vanadinsalz elektrolytisch herstellen und die Entstehung des zweiwertigen Vanadosalzes vermeiden, so ist klar, daß die Anwendung einer Elektrode von großer „Überspannung“, z. B. einer Quecksilber- bzw. Bleiquecksilberelektrode zu verwerfen ist. Man ist dann gezwungen, um die Bildung beträchtlicher Mengen Vanadosalz zu vermeiden, den Fortschritt der Reduktion durch Titrieren mit übermangansauerm Kalium zu verfolgen, wie es STÄHLER und WIRTHWEIN tun. Um selbsttätig die Reduktion zu der zweiwertigen Stufe auszuschließen, ist es, wie ich gefunden habe, weit zweckmäßiger, in diesem Falle eine platierte Platinelektrode zu verwenden. Es tritt keine nachweisbare Menge Vanadosalz auf, und die Kontrolle der Reduktion durch Titrieren ist überflüssig. Auf diese Weise ist es leicht, beliebige Mengen des dreiwertigen Vanadinsulfats herzustellen.

### b) Elektromotorisches Verhalten.

Über die Versuchsanordnung gilt dasselbe, was bei den Vanadosalzen gesagt wurde.

I. Die Lösung war möglichst frei von  $V^{III}$  und  $V^{IV}$  und enthielt:

$$\begin{aligned} (V^{III}) &= 100 \text{ m/Mol im Liter} \\ (H_2SO_4) &= 250 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \end{aligned}$$

---

<sup>1</sup> *Berichte* 38 (1905), 3978.

$$\begin{aligned} \varepsilon(\text{Pt}, \text{V}^{\text{III}}) - \varepsilon_0(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4) &= -0.462 \text{ Volt} \\ \text{,,} - \varepsilon_0(\text{OSTWALD}) &= +0.498 \text{ ,,} \\ \text{,,} - \varepsilon_0(\text{NERNST}) &= +0.217 \text{ ,,} \end{aligned}$$

II. Die Lösung enthielt:

$$\begin{aligned} (\text{V}^{\text{III}}) &= 75 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{V}^{\text{IV}}) &= 25 \text{ ,, ,, ,,} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 250 \text{ ,, ,, ,,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon(\text{Pt}, \text{V}^{\text{III}}, \text{V}^{\text{IV}}) - \varepsilon(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4) &= -0.397 \text{ Volt} \\ \text{,,} - \varepsilon_0(\text{OSTWALD}) &= +0.563 \text{ ,,} \\ \text{,,} - \varepsilon_0(\text{NERNST}) &= +0.281 \text{ ,,} \end{aligned}$$

III. Die Lösung enthielt:

$$\begin{aligned} (\text{V}^{\text{III}}) &= 50 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{V}^{\text{IV}}) &= 50 \text{ ,, ,, ,,} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 250 \text{ ,, ,, ,,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon(\text{Pt}, \text{V}^{\text{III}}, \text{V}^{\text{IV}}) - \varepsilon(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4) &= -0.373 \text{ Volt} \\ \text{,,} - \varepsilon_0(\text{OSTWALD}) &= +0.587 \text{ ,,} \\ \text{,,} - \varepsilon_0(\text{NERNST}) &= +0.306 \text{ ,,} \end{aligned}$$

IV. Die Lösung enthielt:

$$\begin{aligned} (\text{V}^{\text{III}}) &= 25 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{V}^{\text{IV}}) &= 75 \text{ ,, ,, ,,} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 250 \text{ ,, ,, ,,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon(\text{Pt}, \text{V}^{\text{III}}, \text{V}^{\text{IV}}) - \varepsilon(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4) &= -0.363 \text{ Volt} \\ \text{,,} - \varepsilon_0(\text{OSTWALD}) &= +0.597 \text{ ,,} \\ \text{,,} - \varepsilon_0(\text{NERNST}) &= +0.316 \text{ ,,} \end{aligned}$$

V. Die Lösung enthielt:

$$\begin{aligned} (\text{V}^{\text{IV}}) &= 100 \text{ m/Mol im Liter,} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 250 \text{ ,, ,, ,,} \\ \text{V}^{\text{III}} \text{ und V}^{\text{II}} &\text{ praktisch abwesend.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon(\text{Pt}, \text{V}^{\text{IV}}) - \varepsilon(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4) &= -0.051 \text{ Volt} \\ \text{,,} - \varepsilon_0(\text{OSTWALD}) &= +0.909 \text{ ,,} \\ \text{,,} - \varepsilon_0(\text{NERNST}) &= +0.628 \text{ ,,} \end{aligned}$$

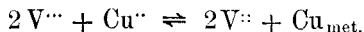
Im letzten Falle wurde die Lösung durch wiederholte Behandlung mit schwefliger Säure und darauffolgendes Abdampfen des Überschusses von allen nachweisbaren Spuren der Vanadinsäure befreit. Hier stellte sich das Gleichgewicht rasch ein; nachträglicher

Zusatz eines Tropfens Kupfersulfat resp. Ferrosulfat übt auf die Einstellung keinen Einfluß aus. In allen anderen Fällen aber, wo also die Lösung dreiwertiges Vanadin enthielt, stellte sich das Gleichgewicht nur langsam ein; durch Zusatz eines Tropfens einer Kupfersulfat- resp. Eisensulfatlösung erfolgte die Einstellung momentan.<sup>1</sup>

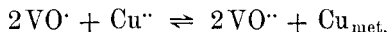
c) Einiges über das Verhalten der Vanadilösungen.

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß Vanadilösungen imstande sind, Quecksilber-, Silber-, sogar Kupfersalze zu reduzieren. Die frühere Angabe<sup>2</sup> über das Verhalten der Vanadilösung gegen Kupfersulfat hat sich daher nur für verdünnte Lösungen als gültig erwiesen; versetzt man aber eine starke Vanadisulfatlösung mit Kupfersulfat unter gelindem Erwärmen, so scheidet sich Kupfer dennoch aus.

Wie aus dem elektromotorischen Verhalten hervorgeht, muß sich ein Gleichgewicht einstellen:



oder richtiger



das offenbar ziemlich weit nach links verschoben ist.

Silbersulfat wird natürlich auch in verdünnten Lösungen reduziert, indessen nur langsam; eine ganz verdünnte Lösung kann sogar gekocht werden, ohne daß sich Silber ausscheidet. Kühlt man die Lösung wieder ab, und versetzt man sie mit Kupfersulfat, so entsteht sofort ein Niederschlag von schwarzem,<sup>3</sup> metallischem Silber. Ebenso wie  $Cu^{II}$  beschleunigt auch  $Fe^{II}$  die Reduktion des  $Ag^{+}$  durch Vanadisalz; aber das metallische Silber scheidet sich hierbei in grauer Gestalt aus. Ebenso wird Platinchlorwasserstoffsäure durch Vanadisulfat nur sehr langsam reduziert; erst nach gelindem Erwärmen findet eine Reduktion des Platins statt; die Lösung nimmt zunächst eine dunkelbraune Farbe an, dann scheidet sich plötzlich das metallische Platin aus.

Durch Sauerstoff wird das Vanadisalz auch in saurer Lösung oxydiert; diese langsame Reaktion wird durch Kupfersalz katalysiert. Durch Chromsäure, Chlorsäure, Eisenalaun, Chlor und

<sup>1</sup> Hier liegt also der Fall einer katalytisch beeinflussten Depolarisationsgeschwindigkeit vor. Vergl. LUTHER, *Zeitschr. phys. Chem.* **36** (1901), 400.

<sup>2</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* **12** (1906), 230.

<sup>3</sup> Siehe S. 369 u. 395.

Brom wird Vanadisalz momentan, durch Perschwefelsäure nur langsam oxydiert. Auch Jod oxydiert nur langsam und unvollständig. Auch stellt sich das Gleichgewicht zwischen  $V^{III}$  und  $V^{IV}$  unter Bildung des blauen vierwertigen Vanadins momentan ein. Das Salz löst sich auch in überschüssigem, konzentriertem Kaliumbikarbonat auf; die konzentrierte Lösung hat eine dunkelbraune Farbe, die durch Verdünnung ins Lackmusrote übergeht. Bei längerem Stehen an der Luft wird die Lösung oxydiert, und die braune resp. rote Farbe der Vanadisalzlösung geht allmählich in die grünviolette (chromalaunähnliche) der entsprechenden komplexen Vanadylbikarbonatlösung über.

### 3. Über das Verhalten der Vanadylsalze (und Vanadate).

#### a) Herstellung der Lösungen.

Vanadylsalze werden durch Reduktion der Vanadinsäure hergestellt. Durch Reduktion mittels schwefliger Säure in der Anwesenheit von Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung zur Entfernung der überschüssigen schwefligen Säure erhält man einen dicken Sirup, der durch Alkohol gefällt wird. Das erhaltene Vanadylsulfat ist sehr zerfließlich; es wurde in Wasser aufgelöst und die Konzentration der Lösung durch Titrieren mit Permanganat ermittelt. Wird das Vanadylsulfat mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknet, so erhält man eine bläulichweiße Masse, die sich nur sehr langsam in Wasser wieder auflöst.

#### b) Elektromotorisches Verhalten.

I. Die Lösung enthielt: ( $V^{IV}$ ) = 100 m/Mol im Liter,

( $H_2SO_4$ ) = 250 „ „ „

$V^{III}$  und  $V^{V}$  praktisch abwesend.

$\varepsilon$  (Pt,  $V^{IV}$ ) —  $\varepsilon$  (Hg,  $Hg_2SO_4$ ) = —0.051 Volt

„ —  $\varepsilon_0$  (OSTWALD) = +0.909 „

„ —  $\varepsilon_0$  (NERNST) = +0.628 „

II. Die Lösung enthielt: ( $V^{IV}$ ) = 5 m/Mol im Liter,

( $V^{III}$ ) = 50 „ „ „

( $H_2SO_4$ ) = 250 „ „ „

$\varepsilon$  (Pt,  $V^{III}$ ,  $V^{IV}$ ) —  $\varepsilon$  (Hg,  $Hg_2SO_4$ ) = +0.241 Volt

„ —  $\varepsilon_0$  (OSTWALD) = +1.201 „

„ —  $\varepsilon_0$  (NERNST) = +0.920 „



	V <sup>+++</sup>	V <sup>++</sup>	V <sup>+</sup>
Wasserstoffsperoxyd . . . . .	++	++	++
Kaliumpermanganat . . . . .	++	++	+
Chromsäure . . . . .	++	++	0
Chlorsäure . . . . .	++	+	0
Vanadinsäure . . . . .	++	0	0
Perschwefelsäure . . . . .	+	+	0
Eisenalaun . . . . .	++	0	0
Chlor. . . . .	++	++	0
Brom . . . . .	++	+	0
Sauerstoff . . . . .	+	0	0
Platinchlorwasserstoffsäure . . . . .	+	0	0
Silbersulfat . . . . .	+	0	0
Kupfersulfat . . . . .	+	0	0
Jod . . . . .	+	0	0
Schwefelwasserstoff. . . . .	0	0	++
Schweflige Säure . . . . .	0	0	++
Eisenvitriol . . . . .	0	0	++
Salzsäure . . . . .	0	0	+
Bromwasserstoff . . . . .	0	0	+
Jodwasserstoff . . . . .	0	+	++
Vanadisulfat . . . . .	0	0	++
Vanadosulfat . . . . .	0	++	++

tionsmittel bezeichnet werden können.<sup>1</sup> Immerhin ist diese Regel nicht ohne Ausnahme. Wie folgender Vergleich zwischen V<sup>+++</sup>, J' und Fe<sup>++</sup> zeigt, reduzieren die Vanadiverbindungen bald träger, bald geschwinder als Jod. (Die beiden Reduktionsmittel wurden deshalb zum Vergleich herangezogen, weil sie angenähert das gleiche Reduktionspotential haben.)

	V <sup>+++</sup>	J'	Fe <sup>++</sup>
Chlorsäure . . . . .	++	+	+
Perschwefelsäure . . . . .	+	++	++

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeit wechseln kann. Daraus folgt der allgemeine Satz, daß wir noch nicht imstande sind, eine allgemeine Stöchiometrie der Reaktionsgeschwindigkeit aus den einzelnen Eigenschaften der Reaktionskomponenten ableiten

---

<sup>1</sup> Interessant ist daher die von LUTHER vermutete Beziehung zwischen Reaktionsfähigkeit und Farbe; auch hier, der Verwandelbarkeit der verschiedenen Oxydationsstufen entsprechend, zeigen alle Oxydationsstufen des Vanadins eine starke Farbe.

zu können. Mit anderen Worten: Man kann vorläufig noch nicht im strengen Sinne von „spezifisch langsamen“ und „spezifisch geschwinden“ Reduktionsmitteln sprechen.

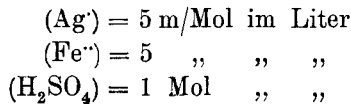
##### 5. Die Reaktion zwischen Silbersulfat, Eisenvitriol und Vanadisulfat.

Bekanntlich wirkt Eisenvitriol in mäßig verdünnten Lösungen ziemlich rasch auf Silbersalze ein. Auch in ganz verdünnten Lösungen entsteht nach einiger Zeit ein weißer Niederschlag von metallischem Silber. Vergleicht man damit die Reaktion zwischen Silbersulfat und Vanadisulfat, so erweist sich letztere als bedeutend langsamer; eine ganz verdünnte Lösung und zwar eine, die auf  $\text{Ag}^+$  0.02 n, auf  $\text{V}^{5+}$  0.02 n und auf  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 n äquivalent ist, kann sogar gekocht werden, ohne daß sich das Silber ausscheidet. Faßt man die Katalyse auf, als durch Zwischenreaktionen verursacht, so ist zu erwarten, daß Vanadin keinen katalytischen Einfluß auf die Reaktion zwischen Silbersulfat und Eisenvitriol ausübt; wohl aber ist es möglich, daß die Reaktion zwischen Silbersulfat und Vanadisulfat durch Eisen beschleunigt wird. Diese Erwartungen haben sich als gerechtfertigt erwiesen.

##### Das experimentelle Verfahren.

Die Versuche wurden bei  $0^\circ\text{C}$  ausgeführt. Um die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Vanadi- resp. Eisensulfat und Silbersulfat zu messen, wurde das ausgeschiedene Silber von Zeit zu Zeit abfiltriert, in angesäuertem Eisenaalaun aufgelöst und das entstandene Ferrosulfat mit Kaliumpermanganat titriert. Dabei zeigten sich allerhand Vorsichtsmaßregeln als erforderlich. Wegen der geringen Löslichkeit des Silbersulfats wurden nur verdünnte Lösungen verwendet; um die Oxydation des Vanadins durch Luftsauerstoff zu vermeiden, wurde in einer Kohlensäureatmosphäre gearbeitet. Alle Lösungen wurden doppelt-normal auf Schwefelsäure eingestellt; sie wurden mit Kohlensäure gesättigt, die durch glühendes Kupfer von Sauerstoff befreit und durch 2 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geleitet wurde, um eine bestimmte Wassertension herzustellen. Vor jedem Versuch wurden alle Lösungen 15 Stunden in Eis abgekühlt. Als Thermostat diente ein mit gestossenem Eis gefüllter Topf, der mit einem Deckel versehen und gänzlich mit Filz umgeben war.

Die abgemessenen Volumina der betreffenden Lösungen wurden in 100 ccm enthaltenden Flaschen vermischt, die schon vorher in Eis abgekühlt und mit sauerstofffreier Kohlensäure gefüllt worden waren. Zum Abfiltrieren des ausgeschiedenen Silbers wurde die Flasche aus dem Eise herausgenommen und in ein Tuch gewickelt; der Inhalt wurde in einen in Eis abgekühlten und mit Eis umgebenen GOOCHSchen Tiegel gegossen, der in Verbindung mit einer anderen in Eis stehenden und mit Kohlensäure gefüllten Flasche stand; letztere Flasche wurde mit der Luftpumpe evakuiert, um das Filtrieren der Flüssigkeit zu beschleunigen. Die filtrierte Flüssigkeit wurde mit Kohlensäure behandelt, darauf die Flasche zugestöpselt. Das abfiltrierte Silber, sowie die entleerte Flasche wurde zweimal mit 2 n Schwefelsäure gewaschen, dann mit dem Asbest in ein Becherglas gespült und in 5 ccm Eisenalaunlösung aufgelöst. Auch wurde die leere Flasche mit Eisenalaunlösung ausgespült, um etwaiges anhaftende Silber aufzulösen. Die gesamte Eisenalaunlösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure weiter verdünnt und mit n/100 Kaliumpermanganat titriert. Die Lösungen enthielten:



Hier wurde das Eisen zuletzt zugesetzt.

Tabelle 1.

Zeit (Stunden)	$(V^{\dots}) = 0$ KMnO <sub>4</sub>	
	$\frac{n}{100}$	Summe
0.30	4.72	4.72
0.46	3.56	8.28
1.15	2.84	11.12
1.90	1.27	12.39
2.90	1.00	13.39
4.07	0.72	14.11

Tabelle 2.

Zeit (Stunden)	$(V^{\dots}) = 0.4 \text{ m/Mol im Liter}$ KMnO <sub>4</sub>	
	$\frac{n}{100}$	Summe
0.28	5.17	5.17
0.60	2.17	7.34
1.12	2.19	9.53
1.88	1.29	10.82
2.85	1.30	12.12
4.05	0.94	13.06



Tabelle 3.

(V<sup>+++</sup>) = 1 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.24	5.37	5.37
0.57	3.80	9.17
1.10	3.45	12.62
1.85	1.76	14.34
2.80	1.20	15.54
4.13	0.90	16.44

Tabelle 4.

(V<sup>+++</sup>) = 2 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.21	3.96	3.96
0.56	3.07	7.03
1.09	2.26	9.29
1.63	2.30	11.59
2.80	1.94	13.53
4.00	1.70	15.23

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die Reaktion zwischen Silbersulfat und Eisenvitriol durch Vanadin nicht beschleunigt wird.

Wie im theoretischen Teil erwähnt wurde, war zu erwarten, daß umgekehrt die Reaktion zwischen Silbersulfat und Vanadisulfat durch Eisen katalysiert wird. Da die Reaktion zwischen Silbersulfat und Vanadisulfat ohne Eisen sehr langsam verläuft, ließen sich stärkere Lösungen der reagierenden Stoffe und zugleich kleinere Konzentrationen des Katalysators verwenden.

Die Lösungen enthielten:

$$\begin{aligned} (\text{Ag}^+) &= 20 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{V}^{+++}) &= 20 \text{ „ „ „} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 1 \text{ Mol „ „} \end{aligned}$$

Tabelle 5.

(Fe<sup>++</sup>) = 0.25 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.45	1.03	1.03
1.1	0.62	1.65
2.0	1.00	2.65
2.95	0.80	3.45
5.25	1.06	4.51
7.55	0.70	5.21
8.75	0.36	5.57

Tabelle 6.

(Fe<sup>++</sup>) = 0.5 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.35	2.19	2.19
1.0	3.39	5.58
1.9	1.97	7.55
2.85	0.94	8.49
5.1	1.86	10.35
7.5	1.50	11.85
8.65	0.76	12.61

Tabelle 7.

(Fe<sup>++</sup>) = 1 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.25	4.07	4.07
0.9	5.86	9.93
1.8	4.70	14.63
2.75	3.89	18.52
3.55	1.47	19.99
5.0	2.94	22.93
6.1	2.07	25.00
7.4	2.19	27.19
8.6	1.88	29.07

Tabelle 8.

(Fe<sup>++</sup>) = 2 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.15	11.25	11.25
0.83	12.25	23.50
1.75	7.82	31.32
2.7	7.71	39.03
3.45	2.99	42.02
4.9	8.19	50.21
6.0	3.65	53.86
7.3	6.02	59.88
8.5	3.10	62.98

Tabelle 9.

(Fe <sup>2+</sup> ) = 10 m/Mol im Liter					
Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe	Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.21	28.85	28.85	2.28	4.02	55.14
0.53	4.73	33.58	2.65	3.91	59.05
0.91	3.71	37.29	2.97	3.32	62.37
1.28	5.23	42.52	3.40	4.08	66.45
1.61	4.88	47.40	3.80	3.00	69.45
1.95	3.72	51.12			

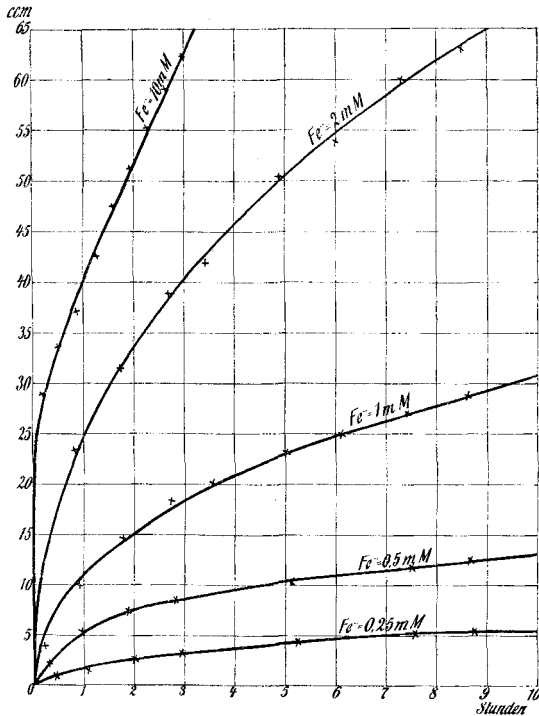


Fig. 2.

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß die Oxydation des Vanadins durch Eisen sehr stark beschleunigt wird. Bemerkenswert ist aber, daß durch Verdoppelung der Eisenkonzentration die Geschwindigkeit ein wenig mehr als verdoppelt wird; nach 8 Stunden betragen die Mengen des ausgeschiedenen Silbers 5.5; 12.3; 28.1; resp. 61.7.

Daraus läßt sich schließen, daß entweder die Reaktion zwischen Ferroion und Vanadisalz nicht momentan ist, oder aber, und dies

ist nach den Potentialen wahrscheinlicher, daß sich ein Gleichgewicht:



einstellt.

Immerhin zeigte sich durch einen qualitativen Versuch, daß Ferrosulfat auch durch Erwärmen mit Vanadylsulfat nicht oxydiert wurde.

Endlich ist zu beachten, daß die Reaktion zwischen Eisen- und Silbersulfat umkehrbar ist.

Ähnliche Versuche wurden mit Eisenalaun angestellt.

Die Lösungen enthielten:

$$\begin{aligned} (\text{Ag}^+) &= 20 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{V}^{5+}) &= 20 \text{ „ „ „} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 1 \text{ Mol „ „} \end{aligned}$$

Das Eisen wurde zuletzt zugesetzt.

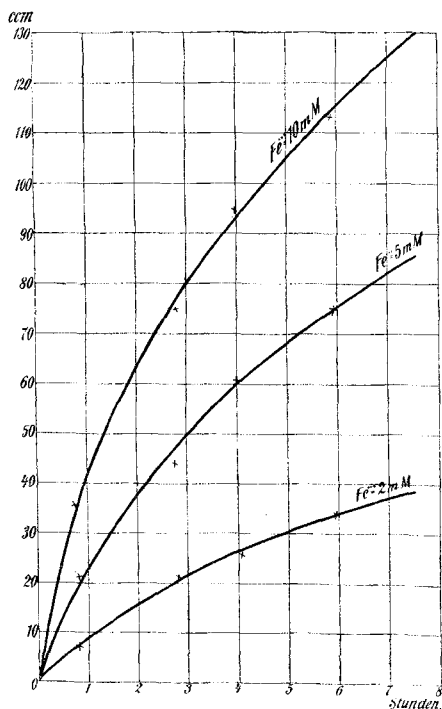


Fig. 3.

Tabelle 10.

(Fe<sup>2+</sup>) = 2 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.8	6.56	6.56
2.8	14.56	21.12
4.05	4.36	25.48
5.95	8.50	33.98

Tabelle 11.

(Fe<sup>2+</sup>) = 5 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.8	20.90	20.90
2.75	23.16	44.06
4.0	16.65	60.71
5.9	14.25	74.96

Tabelle 12.

(Fe<sup>2+</sup>) = 10 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.75	35.04	35.04
2.75	39.33	74.37
3.95	20.70	95.07
5.85	18.38	113.45

Da in diesem Falle die Menge des vorhandenen Ferrisalzes keineswegs verschwindend klein ist im Vergleich mit der der beiden anderen Stoffen, so kommt die Lage des Gleichgewichts:



auch mit in Betracht, das bekanntlich keineswegs gänzlich nach links verschoben ist.

### 6. Die Reaktion zwischen Silber-, Kupfer- und Vanadisulfat.

Da die Reaktion

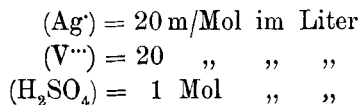


und die Reaktion



ebenfalls sehr rasch verlaufen, so war zu erwarten, daß Kupfer ebenfalls die Reaktion beschleunigen würde.

Die Lösungen enthielten:



Das Kupfersulfat wurde zuletzt zugesetzt.

Tabelle 13.

(Cu<sup>++</sup>) = 0.31 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.8	0.30	0.30
2.25	0.19	0.49
4.5	0.48	0.97
7.15	0.18	1.15
9.15	0.15	1.30

Tabelle 14.

(Cu<sup>++</sup>) = 0.62 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.75	0.39	0.39
2.2	0.29	0.68
4.5	0.47	1.15
7.1	0.29	1.44
9.15	0.34	1.78

Tabelle 15.

(Cu<sup>++</sup>) = 1.25 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.65	0.55	0.55
1.75	0.40	0.95
3.0	0.39	1.34
4.8 <sup>s</sup>	0.69	2.03
6.35	0.55	2.58
7.35	0.63	3.21
8.7	0.47	3.68
9.4	0.39	4.07

Tabelle 16.

(Cu<sup>++</sup>) = 2.5 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.55	0.69	0.69
1.73	0.44	1.13
2.95	0.93	2.06
4.75	1.08	3.14
6.3	0.88	4.02
7.35	0.69	4.71
8.6	0.68	5.39
9.4	0.59	5.98

Tabelle 17.

(Cu <sup>++</sup> ) = 5 m/Mol im Liter		
Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.5	0.91	0.91
1.1	0.52	1.43
1.75	0.68	2.11
2.5	0.88	2.99
3.35	0.87	3.86
4.3	0.75	4.61
5.5	0.78	5.39
6.6	0.89	6.28
7.6	0.79	7.07
8.7	1.00	8.07
9.6	0.65	8.72

Tabelle 18.

(Cu <sup>++</sup> ) = 10 m/Mol im Liter		
Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.4	1.22	1.22
1.0	1.92	3.14
1.7	1.52	4.66
2.45	1.38	6.04
3.3	1.66	7.70
4.3	1.96	9.66
5.5	1.60	11.26
6.2	1.63	12.89
7.55	1.30	14.19
8.65	2.15	16.34
9.55	1.46	17.80

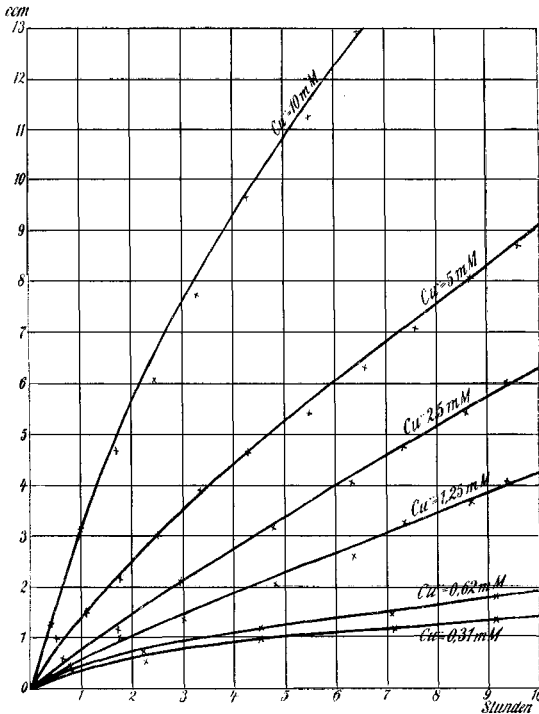


Fig. 4.

Die Lösungen enthielten:

(Ag<sup>+</sup>) = 20 m/Mol im Liter

(V<sup>+++</sup>) = 10 „ „ „

(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1 Mol „ „

Kupfersulfat zuletzt zugesetzt.

Tabelle 19.

(Cu<sup>++</sup>) = 1.25 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.8	0.24	0.24
2.1	0.50	0.74
3.7	0.40	1.14
6.05	0.40	1.54
7.6	0.26	1.80
9.15	0.26	2.06

Tabelle 20.

(Cu<sup>++</sup>) = 2.5 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.75	0.23	0.23
2.05	0.75	0.98
3.65	0.68	1.66
6.00	0.71	2.37
7.55	0.55	2.92
9.15	0.50	3.42

Tabelle 21.

(Cu<sup>++</sup>) = 5 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.6	0.56	0.56
1.55	0.70	1.26
2.55	0.80	2.06
3.6	0.69	2.75
4.6	0.69	3.44
6.0	0.56	4.00
7.5	0.77	4.77
8.7	0.34	5.11
9.7	0.79	5.90

Tabelle 22.

(Cu<sup>++</sup>) = 10 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.55	1.01	1.01
1.55	0.98	1.99
2.55	1.15	3.14
3.55	0.77	3.91
4.55	1.02	4.93
5.95	0.87	5.80
7.5	1.50	7.30
8.7	0.88	8.18
9.7	0.86	9.04

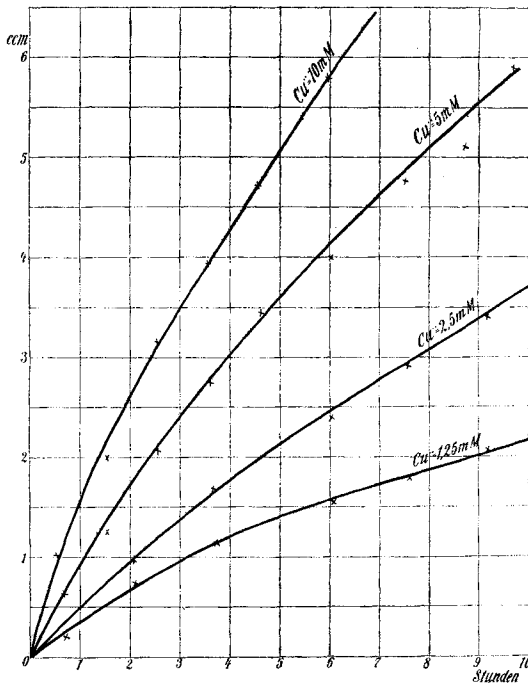


Fig. 5.

Die Lösungen enthielten:

(Ag<sup>+</sup>) = 20 m/Mol im Liter  
 (V<sup>5+</sup>) = 5 „ „ „  
 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1 Mol „ „

Kupfersulfat zuletzt zugesetzt.

Tabelle 23.

(Cu<sup>2+</sup>) = 1.25 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.95	0.28	0.28
2.25	0.20	0.48
3.95	0.16	0.64
5.75	0.13	0.77
7.85	0.12	0.89

Tabelle 24.

(Cu<sup>2+</sup>) = 2.5 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.95	0.35	0.35
2.2	0.50	0.85
3.95	0.47	1.32
5.75	0.34	1.66
7.8	0.32	1.98

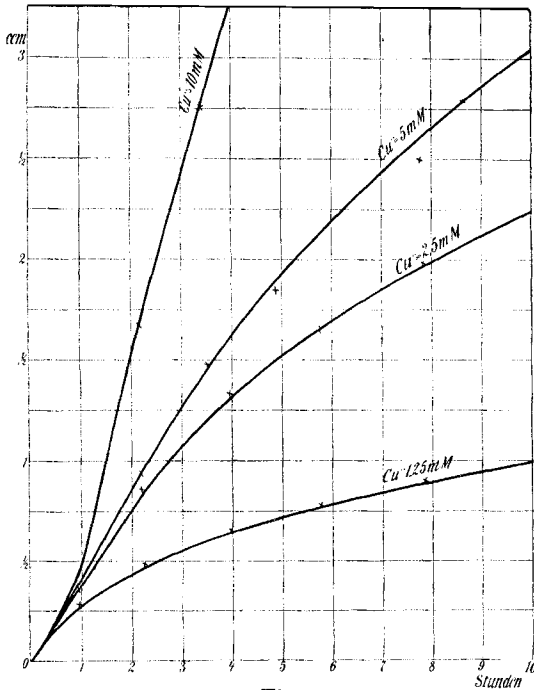


Fig. 6.

Tabelle 25.

(Cu<sup>2+</sup>) = 5 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.9	0.38	0.38
2.2	0.55	0.93
3.5	0.54	1.47
4.85	0.37	1.84
6.4	0.46	2.30
7.75	0.20	2.50
8.6	0.28	2.78

Tabelle 26.

(Cu<sup>2+</sup>) = 10 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.85	0.38	0.38
2.15	1.28	1.66
3.4	1.09	2.75
4.85	1.07	3.82
6.35	0.52	4.34
7.75	0.58	4.92
8.55	0.32	5.24

Aus den letzten drei Versuchsreihen geht deutlich hervor, daß in erster Annäherung die Reaktionsgeschwindigkeit einerseits der Kupferkonzentration, andererseits der Vanadinkonzentration direkt proportional ist, dagegen praktisch unabhängig von der Silberkonzentration.

Geht man nun aber mit der Silberkonzentration herunter, so

nimmt man eine Anfangsbeschleunigung, d. h. eine Anfangsperiode geringer Geschwindigkeit wahr.

Die Lösungen enthielten:

$$\begin{aligned} (\text{Ag}^+) &= 10 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{V}^{3+}) &= 20 \text{ „ „ „} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 1 \text{ Mol „ „} \end{aligned}$$

Kupfersulfat zuletzt zugesetzt.

Tabelle 27.

(Cu <sup>2+</sup> ) = 1.25 m/Mol im Liter		
Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
2.05	0.15	0.15
3.85	0.18	0.33
5.8	0.44	0.77
7.8	0.70	1.47
8.95	0.44	1.91

Tabelle 28.

(Cu <sup>2+</sup> ) = 2.5 m/Mol im Liter		
Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
2.0	0.25	0.25
3.8	1.01	1.26
5.75	0.86	2.12
7.8	0.86	2.98
8.95	0.77	3.75

Tabelle 29.

(Cu<sup>2+</sup>) = 5 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
1.05	0.20	0.20
2.3	0.34	0.54
3.75	1.23	1.77
5.45	1.29	3.06
6.55	1.10	4.16
7.7	0.78	4.94
8.9	0.80	5.74

Tabelle 30.

(Cu<sup>2+</sup>) = 10 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
1.0	0.22	0.22
2.25	0.67	0.89
3.7	3.02	3.91
5.45	3.90	7.81
6.55	2.19	10.00
7.7	1.80	11.80
8.9	2.00	13.80

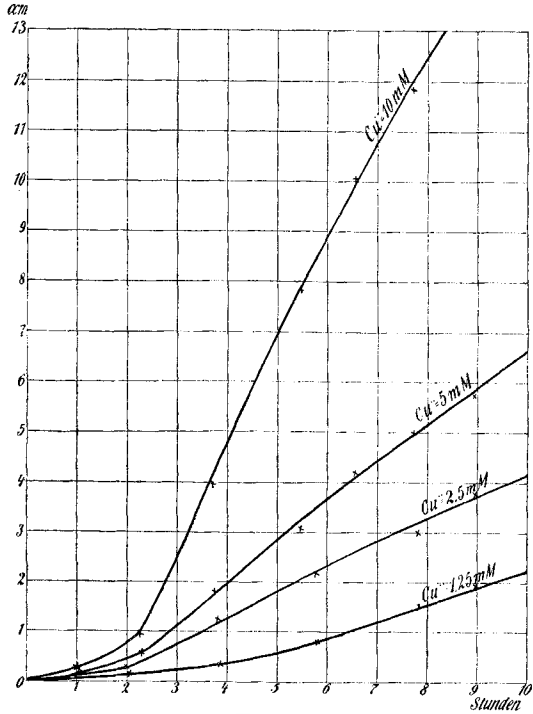


Fig. 7.

Die Lösungen enthielten:

$$\begin{aligned} (\text{Ag}^+) &= 5 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{V}^{3+}) &= 20 \text{ „ „ „} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 1 \text{ Mol „ „} \end{aligned}$$

Kupfersulfat zuletzt zugesetzt.



Tabelle 31.

(Cu<sup>2+</sup>) = 1.25 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
2.3	0.24	0.24
3.45	0.26	0.50
5.15	0.31	0.81
6.55	0.29	1.10
7.6	0.29	1.39
8.75	0.27	1.66
10.0	0.28	1.94

Tabelle 32.

(Cu<sup>2+</sup>) = 2.5 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
2.25	0.38	0.38
3.45	0.68	1.06
5.15	0.75	1.81
6.55	0.66	2.47
7.55	0.43	2.90
8.75	0.54	3.44
10.0	0.46	3.90

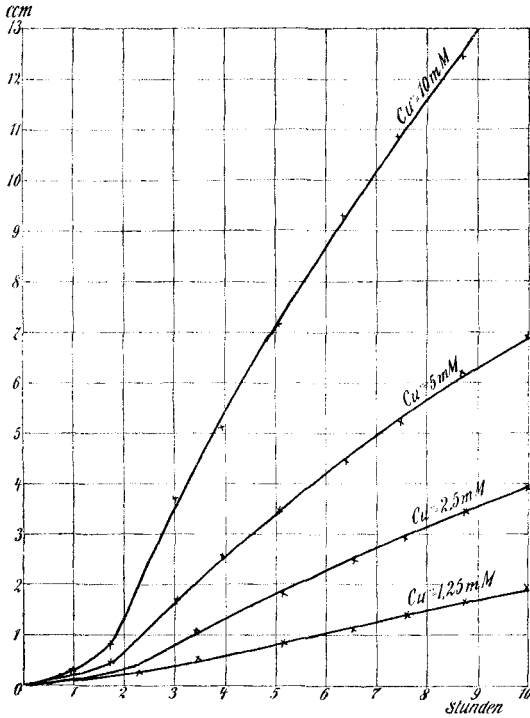


Fig. 8.

Tabelle 33.

(Cu<sup>2+</sup>) = 5 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
1.75	0.44	0.44
3.05	1.24	1.68
3.95	0.84	2.52
5.1	0.92	3.44
6.4	1.02	4.46
7.5	0.77	5.23
8.7	0.96	6.19
10.0	0.71	6.90

Tabelle 34.

(Cu<sup>2+</sup>) = 10 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
1.75	0.77	0.77
3.00	2.92	3.69
3.95	1.40	5.09
5.05	2.07	7.16
6.35	2.14	9.30
7.45	1.55	10.85
8.7	1.62	12.47
10.05	1.62	14.09

Die Lösungen enthielten:

(Ag<sup>+</sup>) = 2.5 m/Mol im Liter  
 (V<sup>3+</sup>) = 20 „ „ „  
 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1 Mol „ „

Kupfersulfat zuletzt zugesetzt.

Tabelle 35.

(Cu <sup>+</sup> ) = 1.25 m/Mol im Liter		
Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
2.6	0.19	0.19
3.65	0.21	0.40
5.15	0.29	0.69
6.15	0.30	0.99
7.15	0.24	1.23
9.6	0.59	1.82

Tabelle 36.

(Cu <sup>+</sup> ) = 2.5 m/Mol im Liter		
Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
2.55	0.36	0.36
3.6	0.44	0.80
5.1	0.66	1.46
6.15	0.51	1.97
7.1	0.43	2.40
9.6	0.82	3.22

Tabelle 37.

(Cu <sup>+</sup> ) = 5 m/Mol im Liter		
Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
1.6	0.23	0.23
2.5	0.23	0.46
3.55	0.75	1.21
5.05	1.29	2.50
6.1	1.02	3.52
7.4	0.96	4.48
8.45	0.61	5.09
9.6	0.80	5.89

Tabelle 38.

(Cu <sup>+</sup> ) = 10 m/Mol im Liter		
Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
1.55	0.36	0.36
2.45	2.01	2.37
3.5	1.97	4.34
5.05	2.10	6.44
6.1	1.37	7.81
7.35	1.72	9.53
8.45	0.53	10.06
9.6	0.55	10.61

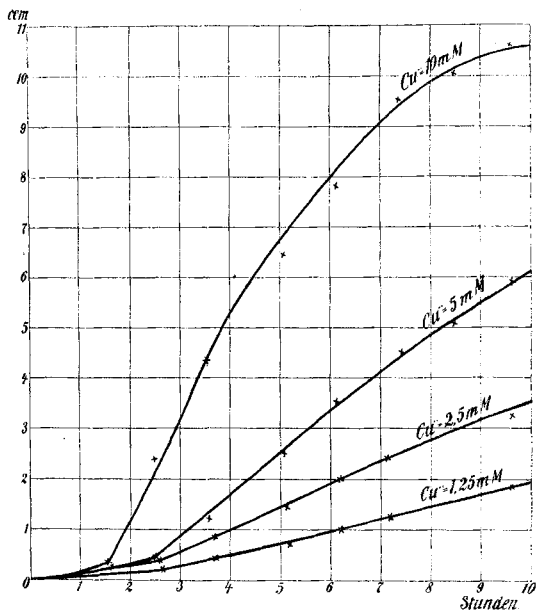
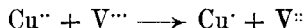
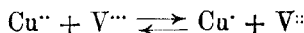


Fig. 9.

Aus den vorher stehenden Tabellen geht unverkennbar hervor, daß bei Verminderung der Silberkonzentration eine Anfangsbeschleunigung eintritt, die mit wachsender Verdünnung des Silbers zunimmt. Die einfachste Erklärung für diese Anfangsbeschleunigung wäre die Annahme, daß die Reaktion:



nicht momentan ist, so daß eine gewisse Zeit vergeht, ehe das stationäre Gleichgewicht:



sich einstellt.

Wenn diese Annahme richtig ist, so würde die Reihenfolge des Vermischens maßgebend sein für die Entstehung dieser Periode der

Anfangsbeschleunigung: sie müßte vollständig verschwinden, ja in ihr Gegenteil verwandelt werden, wenn Vanadin- und Kupfersalz vorher vermischt werden und Zeit haben sich ins Gleichgewicht zu setzen. Daher wurden einige Versuche in dieser Richtung angestellt, bei denen zwei der drei Bestandteile einige Stunden vor dem Zusatz des dritten vermischt wurden.

Die Lösungen enthielten:

- (Ag<sup>+</sup>) = 10 m/Mol im Liter
- (V<sup>5+</sup>) = 20 „ „ „
- (Cu<sup>2+</sup>) = 10 „ „ „
- (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1 Mol „ „

Tabelle 39.

Das Silbersulfat und Kupfersulfat wurden 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden vor dem Zusatz des Vanadins vermischt

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
1.4	0.42	0.42
2.5	3.69	4.11
3.4	3.02	7.13
4.4	2.63	9.76

Tabelle 40.

Das Vanadinsulfat und Kupfersulfat wurden 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden vor dem Zusatz des Silbers vermischt

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
1.4	0.40	0.40
2.45	3.55	3.95
3.35	2.50	6.45
4.3	2.11	8.56

Die Lösungen enthielten: (Ag<sup>+</sup>) = 5 m/Mol im Liter, sonst waren die Konzentrationen wie oben.

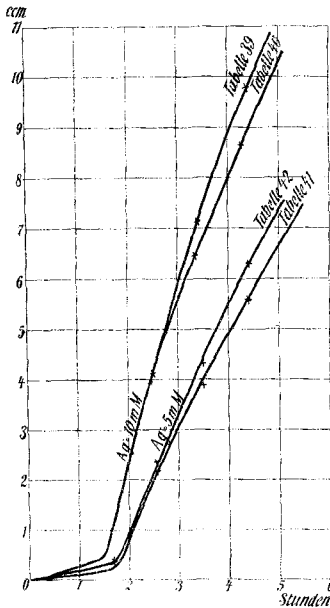


Fig. 10.

Tabelle 41.

Das Silbersulfat und Kupfersulfat wurden 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden vor dem Zusatz des Vanadins vermischt

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
1.75	0.30	0.30
2.55	1.88	2.18
3.5	1.73	3.91
4.4	1.66	5.57

Tabelle 42.

Das Vanadinsulfat und Kupfersulfat wurden 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden vor dem Zusatz des Silbersulfats vermischt

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
1.7	0.41	0.41
2.55	1.95	2.36
3.5	2.01	4.37
4.4	2.28	6.65

Die Übereinstimmung der 4 letzten Tabellen kann als genügend befriedigend betrachtet werden; sie zeigen, daß das Eintreten der Anfangsbeschleunigung unabhängig ist von der Reihenfolge des Vermischens. Daraus ist klar, daß die Anfangsbeschleunigung nicht auf die Einstellung des Gleichgewichts:



zurückzuführen ist. Es bleibt also nur die Möglichkeit übrig, daß sich bei dem Silber ein Gleichgewicht einstellt, sei es durch die Entstehung von kolloidalem Silber, sei es durch die Bildung von Argentoion. Gewissermaßen als Bestätigung hierfür dient die Tatsache, daß, wenn man als Katalysator Kupfersulfat verwendet, das ausgeschiedene Silber ganz schwarz und amorph aussieht, daß aber bei Verwendung von Eisensulfat als Katalysator das erhaltene Silber einen grauweißen, deutlich kristallinen Niederschlag bildet, wobei keinerlei Anfangsbeschleunigung zu beobachten ist.

Auch bei der Versilberung von Glas auf nassem Wege, wobei amorphes Silber ausgeschieden werden muß, wirken bekanntlich<sup>1</sup> kleine Kupfermengen begünstigend. Auch die von STAS beobachtete Begünstigung der Reaktion zwischen Silbersalzen und Sulfiten durch Kupfer gehört vielleicht hierher.<sup>2</sup>

Daß diese Anfangsbeschleunigung der Reaktion und die amorphe Ausscheidung des Silbers für die Anwesenheit von Kupfer charakteristisch ist, geht auch aus einigen Versuchen hervor, die noch mit Eisensalz als Katalysator angestellt wurden und die keinen Einfluß der Reihenfolge auf die Geschwindigkeit der Reaktion und auf die Struktur des ausgeschiedenen Silbers ergaben. Die Lösungen enthielten:

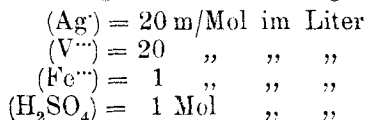


Tabelle 43.

Ein Gemisch von Silber- und Vanadinsulfat mit Eisensulfat versetzt

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.47	2.43	2.43
0.85	2.90	5.33
1.50	2.45	7.78
2.05	2.20	9.98
2.60	1.96	11.94
3.15	2.20	14.14

Tabelle 44.

Ein Gemisch von Silber- und Eisensulfat mit Vanadinsulfat versetzt

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.47	2.08	2.08
1.00	3.07	5.15
1.62	2.98	8.13
2.17	2.90	11.03
2.77	1.96	12.99
3.25	2.44	15.43

<sup>1</sup> VIGNON, *Bull. Soc. Chim.* (3), 29, 515.

<sup>2</sup> Vergl. S. 369 und 378.

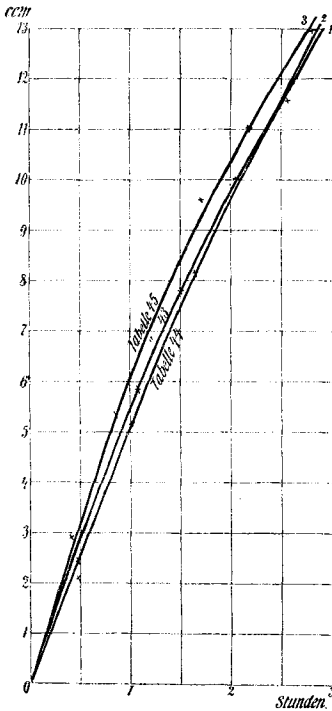


Fig. 11.

Tabelle 45.

Ein Gemisch von Vanadin- und Eisensulfat mit Silbersulfat versetzt

Stunden	KMnO <sub>4</sub>	Summe
0.43	2.94	2.94
1.07	2.89	5.83
1.70	3.77	9.60
2.25	2.02	11.62
2.81	1.91	13.53
3.33	1.70	15.23

### 7. Zusammenfassung.

Es wurde eine bequeme Methode zur elektrolytischen Darstellung der Vanadisalze ausgearbeitet.

Es wurde das elektromotorische Verhalten gelöster Vanadinsalze in verschiedenen Oxydationsstufen untersucht.

Es wurde qualitativ das Verhalten der Vanadinsalze zu verschiedenen Oxydations- und Reduktionsmitteln, sowie zu Bikarbonatlösungen untersucht.

Es wurde quantitativ die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Vanadi- und Silbersulfat, sowie der katalytische Einfluss von Eisen- und Kupfersalzen auf diese Reaktion untersucht.

Bei Gegenwart von Kupfersalzen wird in dieser Reaktion eine Anfangsbeschleunigung beobachtet, die mit einer amorphen Ausscheidung des Silbers Hand in Hand geht.

Es wurden die qualitativen Methoden zum Nachweis von Vanadi- und Vanadoverbindungen kritisch besprochen.

Vorliegende Untersuchung wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig auf Anregung und unter der Leitung des Herrn Professor Luther ausgeführt, dem ich hierfür meinen besten Dank aussprechen möchte.

*Leipzig, Physikalisch-chem. Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1907.