

Über Vanadium(III)-hydroxyd*

Von

N. Konopik und A. Neckel

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 29. August 1957)

Durch Reduktion von Natriumvanadatlösungen an einer großflächigen Hg-Kathode läßt sich unter Sauerstoffausschluß Vanadium(III)-hydroxyd als kristalline bronzefarbene, leicht oxydable Verbindung gewinnen.

Obwohl Vanadium(III)-hydroxyd schon seit langem in der Literatur bekannt ist, hat anscheinend noch niemand versucht, diese äußerst oxydable Substanz in reiner Form zu gewinnen. *J. Locke* und *G. H. Edwards*¹ haben Vanadium(III)-hydroxyd durch Reduktion von Vanadyl-dichlorid mit Natriumamalgam im Wasserstoffstrom und anschließender Fällung mit Ammoniak dargestellt. Sie untersuchten jedoch das Hydroxyd nicht näher, sondern benutzten es zur Herstellung von 3wertigen Vanadiumsalzen. Weiterhin erwähnen die Autoren, daß die Verbindung beim Kochen von Kaliumhexacyanovanadat(III) mit Alkalien entsteht. Auch *A. Cioci*² beschreibt die Bildung eines Niederschlags von Vanadium(III)-hydroxyd beim Versetzen von Hexarhodovanadaten(III) mit Ammoniak, mit den Hydraten und Carbonaten der Alkalien und Erdalkalien sowie mit Ammoniumsulfid. Nach *A. Piccini* und *N. Brizzi*³ fällt beim Versetzen von Vanadium(III)-chloridlösungen mit Alkalien Vanadium(III)-hydroxyd als flockiger, grüner Niederschlag aus. In neuerer Zeit titrierten *H. S. T. Britton* und *G. Welford*⁴ Lösungen von

* Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ Amer. Chem. J. 20, 594 (1898); ref. Z. anorg. Chem. 19, 378 (1899) und Chem. Zbl. 1898 II, 627.

² Z. anorg. Chem. 19, 309 (1899).

³ Z. anorg. Chem. 19, 396 (1899).

⁴ J. Chem. Soc. London 1940, 761.

Vanadium(III)-chlorid und Vanadium(III)-sulfat mit NaOH sowohl konduktometrisch als auch potentiometrisch. Sie beobachteten zwischen pH 4 und 5 den Beginn der Fällung eines grünen gelatinösen Niederschlags und schließen aus dem Alkaliverbrauch auf $V(OH)_3$. Nahezu von allen Autoren wird die besonders rasche Oxydierbarkeit der Substanz unter Braunfärbung erwähnt.

Bei Reduktionsversuchen von Natriumvanadatlösungen mit Natriumamalgam beobachteten wir das Auftreten eines bronzefarbenen Niederschlags. Da die auf diese Weise isolierte Substanz stets mit Quecksilber verunreinigt war, das sich unter milden Bedingungen nur sehr schwer entfernen läßt, konnte die Zusammensetzung der Verbindung nicht genauer untersucht werden. Vorläufige Versuche machten es wahrscheinlich, daß es sich um Vanadium(III)-hydroxyd handelt. Um die bei der Natriumamalgamreduktion auftretenden Schwierigkeiten zu vermeiden, wurde versucht, diese Verbindung durch elektrolytische Reduktion von Natriumvanadatlösungen an einer großflächigen Quecksilberelektrode darzustellen. Dabei wurde von der Überlegung ausgegangen, daß die Bedingungen der elektrolytischen Reduktion besser gelenkt werden können. Die weiter unten beschriebenen Versuche bestätigen diese Annahme.

Experimentelles

Schon wenige Versuche ließen erkennen, daß die vorliegende Substanz — besonders in feuchtem Zustande — äußerst oxydabel ist. Somit mußte möglichst unter Sauerstoffausschluß gearbeitet werden. Die im nachfolgenden beschriebene Versuchsanordnung stellt das Endergebnis dieser Bemühungen dar.

Darstellung der Natrium-ortho-Vanadatlösung. Hierzu wird eine carbonatfreie Natronlauge (Öllauge) durch Lösen gleicher Gewichtsteile fester NaOH und Wasser und durch Abfiltrieren von abgeschiedenem Natriumcarbonat unter CO_2 -Ausschluß bereitet. Den Titer der so gewonnenen Lauge bestimmt man nach Verdünnen durch Titration. Dann wird darin die äquivalente Menge Vanadiumpentoxyd gelöst und die Lösung soweit mit Aqua dest. aufgefüllt, daß sie 1 m an Na_3VO_4 ist.

Der benötigte *Stickstoff* wird nach *F. R. Meyer* und *G. Ronge*⁵ von Sauerstoff befreit.

Elektrolysezelle für die Reduktion von Vanadatlösungen. Abb. 1 zeigt die verwendete Apparatur, ein dickwandiges, mit einem Ablasshahn versehenes Glasgefäß (\varnothing etwa 10 cm), das durch einen mehrfach durchbohrten Gummistopfen *G* abgeschlossen wird. Eine große Bohrung trägt das Tondiaphragma *TD* (Diapor, Fa. Schumacher, Bietigheim), in dem sich der Anolyt (1 m Na_2SO_4 -Lösung) und die Kohleanode befinden. Durch eine weitere Bohrung führt die Stromzuführung, ein in einem Glasrohr eingeschmolzener Pt-Draht, zur großflächigen Hg-Kathode. Mittels lose sitzenden

⁵ Angew. Chem. 52, 637 (1939).

Glasrohres *R* wird während der Elektrolyse Stickstoff über die Lösung geleitet. Der Stromschlüssel *St*, der die Verbindung zur Bezugselektrode *K* herstellt, wird durch eine vierte Bohrung eingeführt.

Die *Schaltung der Anordnung* geht aus Abb. 2 hervor. Sie besteht im Prinzip aus dem Elektrolysestromkreis und aus dem Meßstromkreis zur Kontrolle des Kathodenpotentials. Der Elektrolysestrom wird einer 6-Volt-Starterbatterie entnommen und über einen 50-Ohm-Widerstand in Potentiometerschaltung geregelt. Im Stromkreis befindet sich zum Messen der durchgegangenen Strommenge ein Milliampere-meter und zwischen den Elektroden zum Überwachen der Klemmenspannung ein —

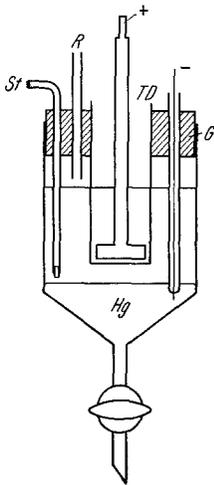


Abb. 1. Elektrolysegefäß

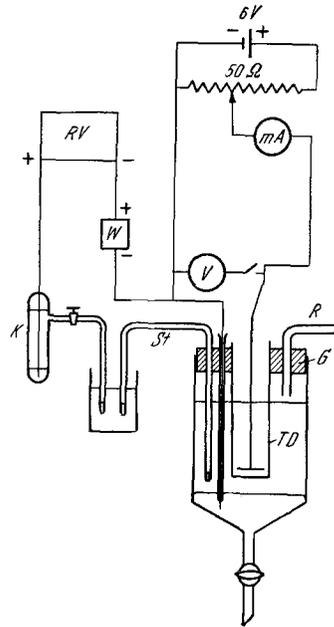


Abb. 2. Schaltschema

mittels eines Tasters kurzfristig einschaltbares — Voltmeter. Das Kathodenpotential wird mit einem Metrohm-Röhrevoltmeter *RV* (Type E 148 C) gegen eine gesättigte Kalomelektrode *K* kontrolliert. Der Stromschlüssel *St* zur elektrolytischen Verbindung von Kalomelektrode und Kathodenraum reicht bis in die Nähe der Hg-Oberfläche und ist mit gesättigter K_2SO_4 -Lösung gefüllt. Da mit dem Metrohm-Kompensator nur Potentiale bis zu — 1400 mV gemessen werden können, ist dem Meßstrom ein *Weston*-Normal-element *W* entgegengeschaltet.

Elektrolyse. Vor Beginn der Elektrolyse wird zunächst doppelt destilliertes Hg in das Glasgefäß eingefüllt, der Gummistopfen *G* aufgesetzt und die Stromzuführung zur Kathode hergestellt. Nach Einfüllen der Ortho-Vanadat-lösung und Einsetzen des Anolyt und Kohleanode enthaltenden Tondiaphragmas wird zunächst während 15 Min. N_2 in den Katholyt, dann über die Elektrolytoberfläche geleitet und anschließend werden Kathode und Anode an die Stromquelle angeschlossen. Das Kathodenpotential wird auf etwa — 1700 mV eingestellt und konstant gehalten; die Stromstärke beträgt etwa 100 mA.

Unmittelbar nach Einschalten des Stromes entsteht an der Hg-Oberfläche eine dünne, regenbogenfarbene Deckschicht, die jedoch den Stromdurchgang nicht behindert und leicht aufreißt. Später bildet sich an der Hg-Oberfläche ein braungrüner Niederschlag, der in Form von Flocken in der Lösung schwebt. Der Elektrolyt färbt sich im Verlauf der Elektrolyse rotbraun. Nach etwa 5 bis 10 Stdn. wird die Elektrolyse unterbrochen und der Niederschlag unter weitgehendem Luftausschluß mittels der in Abb. 3 gezeigten Anordnung

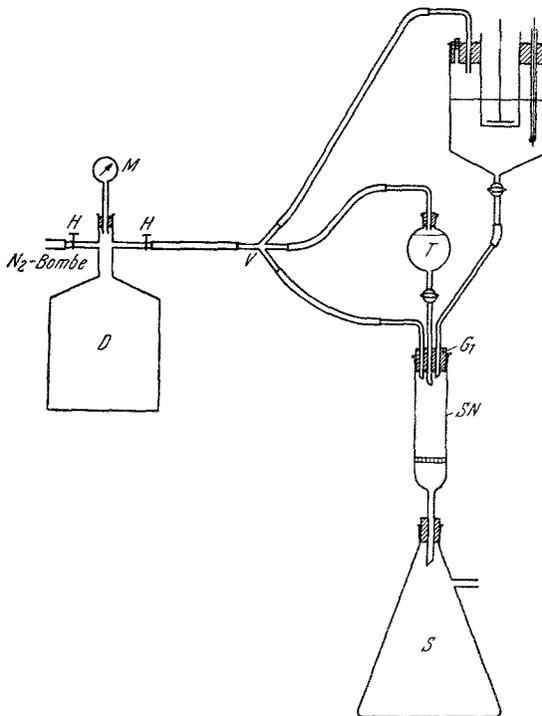


Abb. 3. Anordnung zum Filtrieren des Niederschlages

abfiltriert. Die Sinternutsche *SN* ist mit einem 3fach durchbohrten Gummistopfen *G₁* verschlossen. In der einen Öffnung sitzt ein Glasrohr, das über einen Vakuumschlauch mit dem Verteilerstück *V* verbunden ist, in der zweiten Bohrung ist ein ebenfalls an *V* angeschlossener Tropftrichter *T* eingesetzt, der ausgekochtes, im N_2 -Strom erkaltetes destilliertes Wasser enthält. Die dritte Öffnung trägt ein Glasrohr, das über einen kurzen Vakuumschlauch in der in Abb. 3 gezeigten Weise zum Elektrolysegefäß führt. Glasrohr *R* (Abb. 1) wird durch ein dichtsitzendes Rohr ersetzt, das gleichfalls an *V* angeschlossen wird. Das Verteilerstück *V* ist über die Druckflasche *D*, die mit einem Manometer *M* und Regulierhähnen *H* versehen ist, mit einer N_2 -Bombe verbunden.

Nach Beendigung der Elektrolyse wird zunächst das Quecksilber abgelassen und das Elektrolysegefäß, wie oben beschrieben, mit der Sinternutsche *SN* und dem Verteilerstück *V* verbunden. Der Stromschlüssel *St*

wird entfernt und die Öffnung mit einem Gummistopfen fest verschlossen. Die Druckflasche *D* wird evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Nachdem sämtliche Zuleitungen gründlich mit N_2 durchspült worden sind, läßt man Lösung und Niederschlag in die Sinternutsche laufen, filtriert unter Druck und wäscht anschließend gründlich mit entlüftetem Wasser.

Oxydationszustand und Zusammensetzung der Verbindung

Kam es lediglich auf die Feststellung des *Oxydationszustandes* an, so wurde der Niederschlag unmittelbar nach dem Waschen noch in feuchtem Zustande analysiert.

Zu diesem Zwecke wird nur wenig Niederschlag hergestellt, der, wie oben beschrieben, abfiltriert und gründlich ausgewaschen wird. Nun ersetzt man Saugflasche *S* durch eine Saugflasche *S*₁, die etwa 200 ml heißes Wasser und eine zur vollständigen Oxydation nicht ausreichende abgemessene Menge 0,1 n $KMnO_4$ enthält, gibt in den Tropftrichter heiße, etwa 11 n H_2SO_4 , löst den Niederschlag, indem man die Schwefelsäure langsam darauftropfen läßt und die gebildete Lösung durchdrückt. Die Lösung in *S*₁ wird anschließend mit Permanganat zu Ende titriert. Alle diese Operationen werden im N_2 -Strom ausgeführt. Nach beendeter Titration wird das gebildete Vanadat mit SO_2 quantitativ zu Vanadium(IV)-Salz reduziert, überschüssiges SO_2 mit CO_2 vertrieben und erneut mit Permanganat titriert.

Ist der zur Analyse gelangende Niederschlag ausschließlich 3wertig, so muß der erste Verbrauch bei der Permanganattitration doppelt so groß sein wie der Verbrauch nach Reduktion mit SO_2 . Im folgenden wird das Verhältnis des Permanganatverbrauches der ersten Titration zum Verbrauch nach Reduktion mit SO_2 als Oxydationsverhältnis bezeichnet.

Die auf diese Weise gefundenen Oxydationsverhältnisse liegen um 3 bis 5% tiefer als der theoretische Wert (2 : 1). Dieses Ergebnis zeigt, daß trotz aller getroffenen Maßnahmen noch Oxydationsmöglichkeiten vorhanden sind, die auszuschalten nur mit größtem apparativen Aufwand möglich wäre. In Hinblick auf die rasche Oxydierbarkeit der Substanz sind die erhaltenen Ergebnisse jedoch als befriedigend zu bezeichnen und wir glauben damit hinreichend bewiesen zu haben, daß zunächst ausschließlich 3wertiges Vanadium vorhanden ist.

Um den *Vanadiumgehalt* und damit die *Zusammensetzung der Verbindung* zu bestimmen, wurden Nutsche *SN* und Niederschlag möglichst rasch in einen Vakuumexsikkator gebracht und zunächst im Ölpumpenvak. (einstufige Drehschieberpumpe mit Gasballast; Type HVE 2, Fa. Pichler, Wien), später im Hochvak. (einstufige Quecksilberpumpe, Fa. Leybold, Köln) getrocknet. In dem so erhaltenen kristallinen, bronzefarbenen Produkt wurden Oxydationszustand und Vanadiumgehalt durch Titration mit $KMnO_4$ (siehe oben) ermittelt (vgl. Tabelle 1). Die Abwesenheit von Natrium konnte spektroskopisch festgestellt werden⁶: Auf Grund

⁶ Für die Durchführung der Versuche sind wir Herrn *H. Neuninger* sehr zu Dank verpflichtet.

des Oxydationsverhältnisses, des Vanadiumgehaltes sowie der Abwesenheit von Natrium handelt es sich bei der untersuchten Substanz um Vanadium(III)-hydroxyd, $V(OH)_3$.

Tabelle 1

| Oxydationsverhältnis | % V gefunden | % V berechnet |
|----------------------|--------------|---------------|
| 1,74 : 1 | 49,96 | 50,03 |
| 1,72 : 1 | 50,02 | 50,03 |
| 1,74 : 1 | 50,18 | 50,03 |
| 1,72 : 1 | 50,07 | 50,03 |
| 1,78 : 1 | 50,02 | 50,01 |
| 1,69 : 1 | 50,01 | 50,04 |

Die in Spalte 1 angegebenen Oxydationsverhältnisse sind um 10 bis 15% kleiner als der theoretische Wert 2 : 1, was auf Oxydation im Verlauf des Trocknens der Substanz zurückzuführen ist. Mit zunehmender Oxydation ändert sich die Farbe des Niederschlags von Bronzefarben nach Braunviolett. Bei dem 4wertigen Anteil handelt es sich um $VO(OH)_2$, da beim Stehen an der Luft Produkte entstanden, deren Analyse ein Oxydationsverhältnis 1 : 1 und einen V-Gehalt ergab, der der Verbindung $VO(OH)_2$ entspricht. Spalte 2 enthält die experimentell gefundenen Vanadiumgehalte, Spalte 3 die auf Grund der in Spalte 1 angegebenen Oxydationsverhältnisse berechneten. Da der theoretische V-Gehalt von $V(OH)_3$ 49,96%, der von $VO(OH)_2$ 50,46% beträgt, ist es praktisch unmöglich, auf Grund des V-Gehaltes den Anteil an 4wertigem Vanadium zu berechnen.

Zur weiteren Stützung unserer Befunde wurde die Wasserabgabe der Substanz in einer bei *N. Eder*⁷ beschriebenen Anordnung bestimmt, die in Anlehnung an eine Verbrennungsapparatur entwickelt wurde. Pro Mol $V(OH)_3$ werden 1,5 Mole Wasser, pro Mol $VO(OH)_2$ wird 1 Mol Wasser abgegeben. Die gefundenen Wassermengen entsprechen innerhalb der Fehlergrenzen den aus den Oxydationsverhältnissen berechneten Werten.

Vorläufige Versuche haben ergeben, daß sich das von uns gefundene Vanadium(III)-hydroxyd über die 4wertige Oxydationsstufe — besonders in feuchtem Zustande — zu einer 5wertigen Verbindung oxydiert.

Die vorliegende Arbeit wurde durch die European Research Associates, S. A., Brüssel, rue Gatti de Gamond, weitgehend gefördert, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei. Fr. *S. Ehart* danken wir für sorgfältige experimentelle Mitarbeit.

⁷ Dissertation Universität Wien (1955).