



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Vanadium

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

KOH, NaOH, NH_4OH fallen aus allen Thallisalzen braunes $\text{Ti}(\text{OH})_3$, das beim Trocknen an der Luft in $\text{TiO}(\text{OH})$ übergeht, sehr schwer löslich ist in Säuren und auch unlöslich in überschüssigem Alkali.

HCl- und Alkalichromate erzeugen keine Fällungen.

KJ erzeugt eine Fällung von Thallogiodid unter Abscheidung von Jod.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Thalliumsalze färben die nichtleuchtende Flamme prächtig smaragdgrün.

Flammenspektrum: Eine einzige grüne Linie $535\cdot0\text{ }\mu\mu$, die fast mit der Bariumlinie $534\cdot7\text{ }\mu\mu$ zusammenfällt. Eine Verwechslung ist ausgeschlossen, da die Thalliumlinie viel intensiver gefärbt und ganz anders hervorleuchtet als die Bariumlinie.

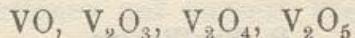
Funkenspektrum: Zum Nachweis eignet sich besonders die Linie $276\cdot8\text{ }\mu\mu$.

Vanadium V. At.-Gew. = 50.95.

Ordnungszahl 23; Dichte 5.6; Atomvolumen 9.1; Schmelzpunkt 1715^0 ; Wertigkeit 5, 4, 3 und 2; Normalpotential $\text{V}''/\text{V}''' = \text{ca.} - 0.2$, $\text{V}/\text{V}'''' = \text{ca.} - 0.4$.

Vorkommen: Vanadinit $(\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl})$; Mottramit $([\text{CuPb}]_5\text{V}_2\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O})$, Carnotit¹⁾, in vielen Tonen und in fast allen granitischen Gesteinen.

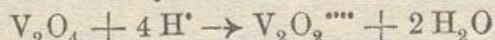
Das Vanadium bildet die Oxyde:



Die weiteren Oxyde können als Vanadinsalze der Vanadinsäuren aufgefaßt werden.

Die zwei ersten sind Basenanhydride.

Das V_2O_4 verhält sich amphoter. Es ist das Anhydrid der Hypovanadinsäure $\text{V}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$. Es stellt ein blaues Pulver dar, das sich in konzentrierten Säuren unter Bildung von rein, blau gefärbten Divanadylsalzen löst:



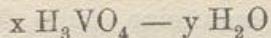
Versetzt man das Divanadylsulfat sorgfältig mit Na_2CO_3 oder NH_3 , so fällt die Hypovanadinsäure als grauweißer Niederschlag aus, der sich, wie das Anhydrid, in Säuren mit blauer, in Alkalien mit brauner Farbe löst. Die Divanadylverbindungen entstehen leicht durch Reduktion von Lösungen des Pentoxyds

¹⁾ Nach C. Friedel und E. Cumenge (Zentralbl. 1899, I, S. 898) enthält der Carnotit 18.0% V_2O_5 und 52—55% UO_3 , ferner (K, Ca, Ba, H, As, P). Hillebrand und Ransome, Amer. Journ. of Science. Vol. X, 1900, S. 138.

in Mineralsäuren mittels schwefliger Säure und dienen wegen ihrer schönen blauen Farbe zum Nachweis des Vanadins.

Das V_2O_5 (Vanadinsäureanhydrid) ist eine orangerote kristallinische Masse, welche leicht schmelzbar, aber nicht flüchtig ist. In Wasser ist das V_2O_5 nur sehr wenig mit gelber Farbe und schwach saurer Reaktion löslich, leicht dagegen in konzentrierten Lösungen von ätzenden Alkalien unter Bildung von Vanadaten.

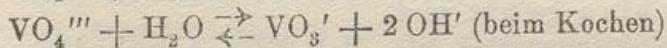
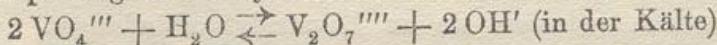
Die Vanadinsäure zeigt ausgesprochene Tendenz zur Abgabe von Wasser unter Bildung von Polyvanadinsäuren von der allgemeinen Formel:



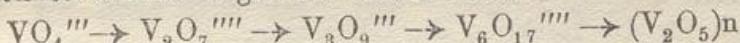
Die wichtigsten Vanadinsäuren sind die folgenden:

| | H_3VO_4 | HVO_3 | $H_4V_2O_7$ | $H_3V_3O_9$ | $H_2V_4O_{11}$ | $H_4V_6O_{17}$ |
|-----|-------------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------|------------------|
| x | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 6 |
| y | 0 | 1 | 1 | 3 | 5 | 7 |
| | Ortho- V-Säure | Meta- V-Säure | Pyro- V-Säure | Tri- V-Säure | Tetra- V-Säure | Hexa- V-Säure |

Eine Lösung von Alkaliorthovanadat gibt durch Hydrolyse, Wasserabspaltung und Polymerisation Meta- und Pyrovanadat:



Besonders begünstigt wird die Polymerisation durch Säurezusatz. Beim Ansäuern einer Vanadatlösung mit Salzsäure findet die Polymerisation etwa nach folgendem Schema statt:



Die höher polymerisierten Vanadate sind intensiv orange gefärbt, während Ortho-, Meta- und Pyrovanadat farblos oder schwach gelblich sind.

Das violette Ion V^{+} ist ein sehr starkes Reduktionsmittel, es oxydiert sich in wässriger Lösung unter Entwicklung von Wasserstoff.

Die Salze des dreiwertigen Vanadins sind intensiv grün gefärbt. Das Ion V^{+} reduziert Ag^+ zu Ag , Cu^{+} zu Cu^+ und Hg^{+} zu Hg .

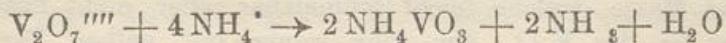
Das Ion V^{+} zeigt starke Tendenz zur Bildung von Komplexen. Solche sind bekannt mit F^- , CN^- , CNS^- , SO_4^{2-} und $C_2O_4^{2-}$. Besonders beständig ist der Fluorkomplex.

Das vier- und fünfwertige Vanadin gibt ebenfalls eine Reihe von komplexen Verbindungen. Davon sind die Oxo-fluor-komplexe die wichtigsten.

Das metallische Vanadin löst sich in H_2F_2 und konz. H_2SO_4 in der Wärme. HNO_3 und Königswasser greifen schon in der Kälte an. Durch eine Schmelze von $NaOH$ und $NaNO_3$ wird das Metall oxydiert.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. NH_4Cl . Versetzt man eine ammoniakhaltige Alkalivanadatlösung mit festen Salmiakstücken, so scheidet sich farbloses Ammoniummetavanadat aus.



das in konzentrierter Chlorammoniumlösung sehr schwer löslich ist.

2. Merkuronitrat fällt aus neutraler Lösung weißes Merkurovanadat, löslich in Salpetersäure.

3. Bleiacetat fällt gelbes Bleivanadat, löslich in Salpetersäure.

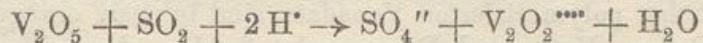
4. Diphenylamingibt Violettfärbung, sehr empfindlich¹⁾ (vgl. S. 404).

5. H_2O_2 . Versetzt man eine saure Vanadinsäurelösung mit einigen Tropfen H_2O_2 und schüttelt, so färbt sich die Lösung rotbraun. Die rotbraune Farbe wird von Äther nicht aufgenommen. Diese Reaktion ist sehr empfindlich.

6. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ erzeugt keine Fällung, sondern färbt Alkalivanadatlösungen kirschröt unter Bildung von Sulfosalzen, aus welchen sich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, braunes V_2S_5 abscheidet,²⁾ das in Alkalien, Alkalikarbonaten und Schwefelalkalien wieder mit roter Farbe löslich ist.

7. H_2S bringt in sauren Vanadinsäurelösungen keine Fällung hervor, sondern reduziert sie zu Divanadylverbindungen, wodurch die Lösung blau gefärbt wird.

8. Reduktionsmittel: SO_2 , H_2S , HBr , Alkohol, Oxalsäure, Weinsäure, Zucker usw. reduzieren saure Vanadinsäurelösungen zu blauem Vanadylsalz. Die reagierende Polyvanadinsäure hat die Formel $x \text{V}_2\text{O}_5 y \text{H}_2\text{O}$. Unter Vernachlässigung des Wassers ergibt sich für die Reaktion die Gleichung:



HJ reduziert die Vanadinsäure zu grünem V(3)-Salz: Mit dem Anhydrid V_2O_5 formuliert ergibt sich die Reaktionsgleichung:



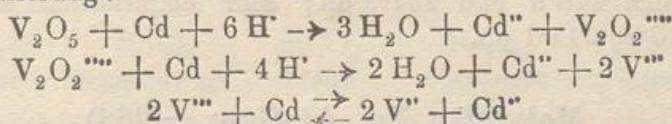
Die grüne Farbe tritt erst nach Entfernung des Jods, nach längerem Kochen auf.

Metalle wie Zink, Aluminium und Cadmium reduzieren die Vanadinsäure noch weiter, erkennbar daran, daß die Lösung zuerst blau, dann grün und schließlich violett wird; die Lösung enthält dann zweiwertiges neben wenig dreiwertigem Vanadin. Schreiben wir

¹⁾ V. L. Meaurio, C. B. (1918), 311.

²⁾ Die Abscheidung des Vanadinpentasulfids ist nicht quantitativ; die abfiltrierte Lösung ist stets blau gefärbt und enthält nachweisbare Mengen Vanadylsalz.

an Stelle der Polyvanadinsäure wieder ihr Anhydrid, so ergibt sich die Formulierung:



Gibt man zu einer mit Cd reduzierten Vanadinlösung eine Fluoridlösung, so wird das V⁺ komplex gebunden. Die dadurch bedingte Verschiebung des Verhältnisses (V⁺):(V^{'''}) zu Gunsten von (V⁺) erhöht die Reduktionskraft des Gemisches V⁺, V^{'''} derart, daß metallisches Cd aus der Lösung ausfällt im Sinne obiger Gleichung von links nach rechts.

Nachweis von Vanadin in Gesteinen (Hillebrand).¹⁾

5 g fein gepulvertes Erz werden in einer Mischung von 20 g Na₂CO₃ und 3 g NaNO₃ vor dem Gebläse geschmolzen. Man extrahiert mit Wasser, reduziert gebildetes Manganat durch Alkohol und filtriert. Diese wässrige Lösung kann enthalten: As, P, Mo, Cr, V, W. Sie wird mit HNO₃ beinahe neutralisiert (die hiezu nötige HNO₃-Menge ermittelt man durch einen blinden Versuch), fast zur Trockene verdampft, mit Wasser aufgenommen und filtriert. Nun versetzt man die alkalische Lösung mit Merkuronitrat, wobei Merkurophosphat, -arseniat, -chromat, -molybdat, -wolframat und -vanadat, nebst viel basischem Merkurokarbonat gefällt werden. Man kocht, filtriert, trocknet, entfernt den Niederschlag vom Filter und äschert im Platintiegel ein, schmilzt den Rückstand mit sehr wenig Na₂CO₃ und zieht mit Wasser aus. Gelbe Farbe der Lösung zeigt Cr an. Nun säuert man mit Schwefelsäure an und fällt Spuren von Pt, Mo, As, durch H₂S, am besten in einer kleinen Druckflasche, filtriert, kocht im CO₂-Strom aus, verdampft und verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch sorgfältiges Erhitzen im Luftbad, löst in 2—3 ccm Wasser und fügt einige Tropfen H₂O₂ hinzu: braungelbe Färbung zeigt V an.

Zum Nachweis von Vanadinsäure neben Chromsäure empfiehlt E. Champagne²⁾ die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd und Äther zu schütteln. Blaufärbung der ätherischen Lösung zeigt Chrom, Gelbfärbung der wässrigen Lösung zeigt Vanadin an.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Boraxperle wird in der Oxydationsflamme bei schwacher Sättigung farblos, bei starker Sättigung gelb braun bis gelb, in der Reduktionsflamme grün.

¹⁾ Amer. Journ. of Science. Vol. VI (1898), 209.

²⁾ C. (1904) II, 1167.

Vanadin gibt ein sehr linienreiches Funkenspektrum. Im Violetten sind deutlich $440\cdot9$ und $237\cdot9\text{ }\mu\mu$; sehr empfindlich sind ferner $309\cdot3$, $310\cdot2$, $311\cdot1\text{ }\mu\mu$.

Molybdän Mo. At.-Gew. = 96.0.

Ordnungszahl 42; Dichte $10\cdot2$; Atomvolumen $9\cdot4$; Schmelzpunkt 2450° ; Siedepunkt ca. 3560° ; Wertigkeit 2, 3, 4, 5 und 6.

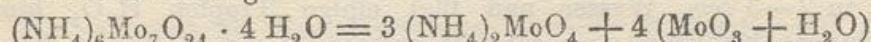
Vorkommen: Molybdänglanz (MoS_2), Wulfenit oder Gelbbleierz (PbMoO_4) und Powellit (CaMoO_4).

Eigenschaften: Das metallische Molybdän¹⁾ kann durch Reduktion des Trioxids im Wasserstoffstrom bei etwa 1000° erhalten werden. Durch Hämmern und sintern bei ca. 2600° kann es ähnlich wie Wolfram in kompakte Form übergeführt werden.

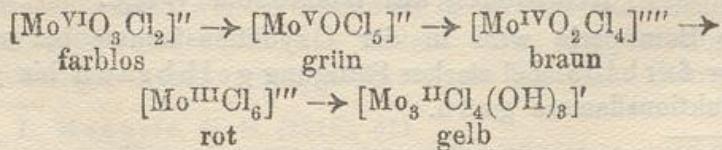
Das Metall löst sich in HNO_3 und Chlorwasser. In konz. H_2SO_4 wird es bei ca. 160° mit grüner Farbe gelöst. Auch durch Schmelzen mit oxydierenden Alkalien wird das Molybdän gelöst unter Bildung von Molybdaten, den das Säureanhidrid MoO_3 zu grunde liegt. MoO_3 sublimiert oberhalb von 400° in farblosen rhombischen Blättchen, die in Wasser nur sehr wenig mit schwach saurer Reaktion löslich sind.

Die von dem Trioxyd sich ableitende Molybdänsäure wird beim Ansäuern von Alkalimolybdaten am besten mit Salpeter- oder Perchlorsäure erhalten. Sie stellt ein weißes Pulver dar, die oberhalb von 150° in das Anhydrid übergeht.

Einfache Molybdate existieren nur in stark alkalischer Lösung, da die Molybdänsäure sehr zur Bildung von Polysäuren neigt. So hat das wichtigste Molybdat des Handels, das saure Ammonmolybdat, die Zusammensetzung:



In Salz- und Schwefelsäure und in organischen Säuren löst sich die Molybdänsäure unter Komplexbildung. Beim Erwärmen von MoO_3 im Chlorwasserstoffstrom bei $150-200^{\circ}$ sublimiert die Verbindung $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{ HCl}$ und kondensiert sich in farblosen Kristallen. Durch Reduktion dieses Acichlorids oder von Alkalimolybdat in salzsaurer Lösung erhält man nacheinander die folgenden Molybdänkomplexe:



¹⁾ Vgl. E. Pokorný, Molybdän (1927).