

OM NOGLE CYANFORBINDELSER AF VANADIN

AF

EMIL PETERSEN

(MEDDELT I MØDET DEN 30. OKTOBER 1903)

Medens Vanadin i de til Vanadinsyre svarende Forbindelser slutter sig nærmest til Fosfor og Arsen, fandt jeg ved en tidligere Undersøgelse¹ en paafaldende Analogi mellem saadanne Forbindelser af Vanadin — og rimeligvis ogsaa af Titan — hvori Metallet optræder trivalent, og tilsvarende Forbindelser af Krom, Jern, Mangan og Aluminium. Saaledes ere Dobbeltfluorider af Formlen $(NH_4)_3RF_6$, hvor $R = V, Ti, Cr$ og Al , alle isomorfe med det af MARIIGNAC² fremstillede, analogt sammensatte Jernsalt; Forbindelsen $K_2VF_5 \cdot H_2O$ slutter sig i Egenskaber nær til de tilsvarende Forbindelser af Al, Fe, Cr og Mn , og ogsaa Dobbeltsalte med Fluorider af divalente Metaller, saasom $CoVF_5 \cdot 7H_2O$ og $NiVF_5 \cdot 7H_2O$ fandtes isomorfe med de analogt sammensatte Forbindelser af Cr og Mn . Analogien er senere bleven bekræftet fra flere Sider og paa forskellige Maader. Saaledes lykkedes det PICCINI³ at fremstille Alunarter af det trivalente Vanadin med K, NH_4, Rb, Cs, Tl og Na og senere⁴ ligeledes Alunarter af Titan og

¹ Vanadinet og dets nærmeste Analoger. Kjøbenhavn 1888; Journal für praktische Chemie, Neue Folge, Bd. 40, p. 44.

² Annales de chimie et de physiques, (3), T. 60, p. 306.

³ Zeitschr. für anorganische Chemie, Bd. 11 (1896) p. 106 og Bd. 13 (1897), p. 441.

⁴ Ibid., Bd. 17 (1898), p. 355.

Mangan med *Rb* og *Cs*. Endvidere har I. LOCKE og H. EDWARDS¹ og senere PICCINI og BRIZZI² fremstillet krystallinske, vandholdige Halogenforbindelser: $VR_3, 3H_2O$ ($R = Cl, Br, J$), analoge med de tilsvarende Forbindelser af Jerngruppens Metaller. A. CROCI³ har vist Analogien mellem Rhodanforbindelser af trivalent Vanadin: $K_3V(SCy)_6, 3H_2O$, $(NH_4)_3V(SCy)_6, 3H_2O$ og $Na_3V(SCy)_6, 12H_2O$ og PICCINI og BRIZZI⁴ mellem Oxalaterne af Sammensætningen $K_3V(C_2O_4)_3, 3H_2O$ og $(NH_4)_3V(C_2O_4)_3, 3H_2O$ og de tilsvarende Forbindelser af Krom. Endelig har I. LOCKE og H. EDWARDS⁵ fremstillet en Forbindelse af Sammensætningen $K_3V(Cy)_6$, altsaa analog med de bekendte Forbindelser af trivalent *Fe*, *Cr*, *Mn*, *Co* (*Rh*, *Ir*). De nævnte Forskere erholdt Forbindelsen ved at gaa ud fra Trikloridet af Vanadin, anvende et stort Overskud af Cyankalium og fælde med Vinaand, hvorved foruden det nævnte Salt udfældes Cyankalium og Klorkalium, saa at det var nødvendigt til Analyse af Saltet at isolere enkelte større Krystaller ad mekanisk Vej.

Jeg har forsøgt at erholde den samme Forbindelse ved Fremgangsmaader, hvorved Opløsningen foruden Saltet kun kom til at indeholde saadanne Stoffer, som ere letopløselige i Vand og ikke udfældes med Vinaand. Skøndt dette ikke er lykkedes mig, skal jeg dog omtale disse Forsøg, idet de have ført til Fremstilling af to andre Cyanforbindelser af Vanadin.

Kaliumpyrovanadat-Cyankalium.



Til Fremstilling af Vanadicyankalium⁶ blev først forsøgt Reduktion ved Elektrolyse af en Opløsning af Kaliummeta-

¹ American Chemical Journal, Vol. 20 (1898), p. 594.

² Zeitschr. f. anorg. Ch., Bd. 19 (1899), p. 394.

³ Ibid., Bd. 19, p. 308.

⁴ Ibid., Bd. 19, p. 400.

⁵ Amer. Chem. Journ., 20, p. 601.

⁶ Jeg benævner i det følgende ligesom PICCINI (Zeitschr. f. anorg. Ch.,

vanadat, hvortil var sat den til Dannelse af Cyanforbindelsen beregnede Mængde af Cyankalium. Opløsningen, der anbragtes om Kathoden, var ved en porøs Celle adskilt fra Anodevædsken, der bestod af en Opløsning af Kaliumacetat. Det viste sig imidlertid, at medens Vanadinforbindelser i sur Opløsning kunne reduceres ved Elektrolyse til Forbindelser svarende til trivalent eller endog divalent Vanadin, standsede Reduktionen i den alkaliske Opløsning, der her anvendtes, ved det tetravalente Vanadin og var selv ved Gennemledning af en Elektricitetsmængde, der var betydeligt større end den for Reduktion til trivalent Vanadin beregnede, dog langtfra fuldstændig. Vædsken blev farvet rødbrun og der udskiltes et mørkebrunt, glinsende, krystallinsk Bundfald. Ved Henstand eller kortvarig Opvarmning paa Vandbad af Filtratet herfra udskiltes det mørkebrune Salt yderligere i rigelig Mængde. Filtratet herfra var kun ganske svagt gulligt farvet. Saltet udvaskedes med en Opløsning af Kaliumhydroxyd, i hvilken det er uopløseligt, og derpaa med Vinaand. Den analytiske Undersøgelse viste, at det sandsynligvis var identisk med det af BERZELIUS¹ og senere af CROW² undersøgte vanadinsyrlede Kali, $K_2V_4O_9, 7H_2O$.³

Ved Inddampning paa Vandbad af det næsten affarvede Filtrat udskiltes efter Afkøling en rigelig Mængde af farveløse, prismatiske Krystaller. Saltet viser under Mikroskopet et fuldkommen homogent Udseende, der er ganske forskelligt fra de let kendelige Krystaller af Cyankalium. Efter Udvaskning med fortyndet, sluttelig med stærk Vinaand og Tørring i en

Bd. 32, p. 57) Forbindelserne af trivalent Vanadin *Vanadi-*, af divalent Vanadin *Vanadoforbindelser*.

¹ Poggendorfs Annalen, Bd. 22, p. 1.

² Journal of the chemical society, Vol. 30, p. 453.

³ I Saltet, der var fuldkommen frit for Cyan, bestemtes Iltningsgraden, der svarede nøjagtigt til VO_2 , samt Vanadinmængden, for hvilken fandtes 38,71 %; den for et Salt med $7H_2O$ beregnede Mængde er 37,02%. Nylig have KOPPEL og GOLDMANN (Z. anorg. Ch., Bd. 36 (1903), p. 300) fremstillet et Kaliumvanadinit med $4H_2O$, hvortil svarer et Indhold af 41,03% V.

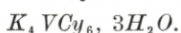
kulsyrefri Exsiccator, blev Saltet analyseret af Mag. sc. N. BJER-
RUM, der fandt følgende¹:

	Funden		Beregnet for
	I	II	$K_4V_2O_7, 4KCy, 14H_2O$
Kalium	35,8 %		35,43 %
Vanadin	11,6 —	12,0 %	11,58 —
Cyan	11,0 —	11,2 —	11,78 —

Medens Saltet gentagne Gange uden Vanskelighed erholdtes i rigelig Mængde ved den ovenfor beskrevne Fremgangsmaade, har det ikke været muligt at fremstille det direkte af Blandinger af Kaliumvanadat og Cyankalium. Saavel ved Anvendelse af et større eller mindre Overskud af Cyankalium eller af den beregnede Mængde heraf, med eller uden Til-sætning af Kaliumhydroxyd eller af en ringe Mængde vanadin-syrligt Kali udkrystalliserer altid ved Inddampning Cyankalium, der efter Udvadskning og Tørring kun indeholder en ringe Mængde Vanadin.

Saltet er iøvrigt ikke bestandigt, men afgiver ved Henliggen Cyanbrinte, let kendeligt ved Lugten. Ogsaa aftager ved Henliggen Indholdet af Cyan, og Saltet taber sin Glans.

Vanadocyankalium.



En Forbindelse af den ovenfor angivne Sammensætning, hvis Fremstilling og Undersøgelse paa Grund af dens Ubestandighed og Letopløselighed er forbunden med ret betydelige experimentelle Vanskeligheder, har jeg erholdt paa følgende Maade: c. 20 Gr. af det af mig² tidligere fremstillede Vanadintrifluorid, $VF_3, 3H_2O$ blev afvejede nøjagtigt, opløste i 50 Gr. Vand ved Opvarmning paa Vandbad og den mørkegrønne Op-løsning efter Afkøling blandet med saa meget af en ved al-

¹ De anvendte analytiske Metoder ville nedenfor blive omtalte.

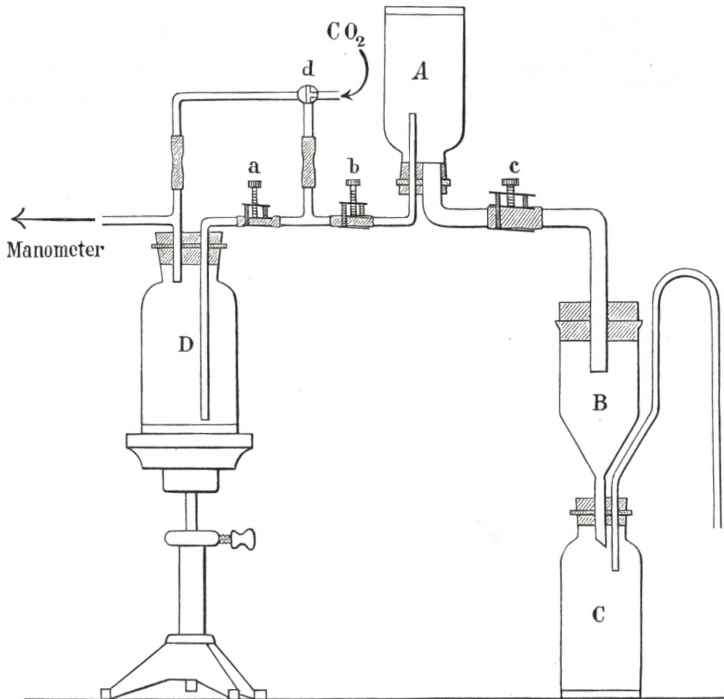
² Vanadinet og dets nærmeste Analoger, p. 27; J. f. pr. Ch., N. F., 40, p. 48.

mindelig Temperatur mættet Opløsning af Kalciumacetat, som netop var tilstrækkelig til fuldstændig Udfældning af alt Fluor som Kalciumfluorid. Bundfaldet, der foruden Kalciumfluorid indeholder noget Vanadintrihydroxyd, frafiltreredes, hvilket tager lang Tid, da Vædsken er meget tyktflydende. Det sortegrønne Filtrat er en koncentreret eddikesur Opløsning af Vanadintrihydroxyd eller Vanadiacetat. Sættes denne Opløsning til en Opløsning af Cyankalium, erholdes en dybt violetblaa Vædske, en Reaktion jeg tidligere¹ har iagttaget. Farven skyldes Dannelsen af Vanadicyankalium, men det lykkedes ikke ad denne Vej at erholde Saltet tilstrækkelig rent.

Til Fremstilling af Vanadoforbindelsen blev den mørkegrønne Opløsning af Acetatet reduceret ved Tilsætning af Kaliumamalgam (hvorved Vædsken under Brintudviklingen skummer stærkt), indtil Opløsningen virkede kraftigt affarvende paa Lakmospapiret, og blandedes derefter i en Brintatmosfære med 20 Gr. Cyankalium, der var fremstillet ved Tilledning af Cyanbrinte til en Opløsning af Kaliumhydroxyd i Alkohol og efter Udvadskning og Tørring i en kulsyrefri Atmosfære opløst i 30 Gr. frisk udkogt Vand. Opløsningen bliver nu ikke blaa, men brun; selv med et større Overskud af Cyankalium er den imidlertid ikke klar, men indeholder et graat Bundfald. For at frafiltrere dette uden at Opløsningen optager Ilt fra Luften (hvilket giver sig tilkende ved Dannelse paa Overfladen af den mørkeblaa Farve af Vanadiforbindelsen) benyttedes følgende Fremgangsmaade, der ogsaa anvendtes ved den senere Filtrering og Udvadskning af Saltet. Den reducerede Vanadinopløsning førtes ved Brintryk over i et Glas med Cyankaliumopløsningen, forinden fyldt med Brint. Glasset er forsynet med Kautschukprop med to Gennemboringer; gennem den ene gaar et almindeligt bøjet Glasrør noget ned i Glasset, gennem den anden et ca. 13 Mm. vidt, ligeledes bøjet Glasrør,

¹ l. c., p. 30.

der udmunder umiddelbart under Proppen; paa begge Rørene findes et kort Stykke Kautschukslange med Klemskrue. Glas­set anbringes nu i omvendt Stilling som vist paa Tegningen (*A*). Gennem Tregangshanen *d* kan indføres Kulsyre fra en Beholder med komprimeret Kulsyre og Reduktionsventil, idet Trykket kan reguleres ved at lukke Klemskruen *a* og sætte



Kulsyrebeholderen gennem *d* i Forbindelse med et Kvægsølvmanometer. Aabnes Klemskruerne *b* og *c*, vil med den paa Tegningen antydede Stilling af Tregangshanen Vædsken og Bundfaldet fra *A* trykkes over i Tragten *B*, der indeholder Filtret og hvis Beholder er cylindrisk forlænget og forsynet med en Kautschukprop, hvorigennem gaar et 13 Mm. vidt, bøjet Glasrør. Tragten er ligesom Glas­set *C* forinden fuldstændigt fyldt med Kulsyre og begge ere omgivne af en Be-

holder med Is. Naar Vædsken er trykket gennem Filtret, kan man ved at dreje Tregangshanen *d* og derefter aabne Klem-skruen *a* trykke Alkohol fra Glasset *D*, der ligeledes holdes afkølet med Is, over i *C*, hvor den stiller sig som et Lag ovenover den brune Vædske. Det hele henstod derpaa til næste Dag beskyttet mod Luften og omgivet af Isvand. Ved Grænsen mellem de to Vædskeleg havde der da paa Glasset afsat sig brungule, prismatiske Krystaller, enkelte af c. 1 Mm.'s Længde, og ved Omrytning og Blanding af Vædskelegene udfældedes yderligere brungule Krystaller i ret rigelig Mængde. Bundfaldet blev i det ovenfor beskrevne Apparat filtreret og udvasket med isafkølet Vinaand, tilsidst med Æther, hvorefter i nogen Tid blev trykket Kulsyre gennem Filtret, hvorved Saltet blev næsten tørt.

Det viste sig under Mikroskopet fuldkommen homogent, bestaaende af brungule, tilsyneladende tetragonale Prismer, for Enderne skraat afskaarne. Det opløser sig meget let i Vand med brun Farve; i Vinaand og Æther er det tilsyneladende uopløseligt. Den vandige Opløsning giver forskelligt farvede Bundfald med Opløsninger af Salte af tunge Metaller; saaledes er Bundfaldet

- med Ferrosalte brunt,
- Kadmiumsalte hvidgraat,
- Kobbersalte rent hvidt,
- Manganosalte lysegult,
- Nikkel- og } graabrunt.
- Koboltsalte }

Opløsninger af Sølvsalte reduceres under Udfældning af sort, metallisk Sølv, en Opløsning af Kvægsølvklorid under Udskillelse af Kalomel. — Det fugtige Salt bliver ved Henliggen i Luften hurtigt mørkeblaat, idet det iltes til Vanadi-cyankalium; ved længere Henliggen forsvinder atter denne Farve paa Grund af videre Iltning.

Til Bestemmelse af Iltningsgraden blev en vilkaarlig Mængde af Saltet umiddelbart efter Udvadskningen og Tørringen ved Gennemledning af Kulsyre anbragt i en Glaskolbe, fyldt med Kulsyre og forsynet med en Prop, hvori foruden Tillednings- og Afledningsrør fandtes en Skilletragt, hvorfra fortyndet Svovlsyre (af frisk udkogt Vand og konc. Svovlsyre) kunde løbe ned i Kolben. Saltet opløser sig i Syren med lavendelblaa Farve. Opløsningen opvarmedes til Kogning i en Kulsyrestrøm for at afdestillere Cyanbrinten, blev derefter hurtig afkølet og titreret under Kulsyre med en Opløsning af Kaliumpermanganat. Derefter reduceres Opløsningen atter ved Kogning med Svovlsyrlingvand til Vanadindioxyd, og efter fuldstændig Bortkogning af Overskuddet af Svovlsyrling titreredes paany med Kaliumpermanganat¹. Ved umiddelbar Iltning forbrugtes 48,2 Ccm. (til 1 Gr.-At. Ilt svarede 34722 Ccm.), efter Reduktion med Svovlsyrling blev brugt 16,4 Ccm. (korr.); Forholdet mellem de absorberede Iltmængder er da 2,94, hvoraf utvivlsomt fremgaar, at Saltet afledes af divalent Vanadin, omend en ringe Iltning ikke er undgaaet. En anden Del af Saltet, der havde henligget til næste Dag i en Exsiccator, brugte før Reduktion med Svovlsyrling 36,1 Ccm., efter Reduktionen 14,5 Ccm. (korr.); Forholdet mellem de absorberede Iltmængder var da her 2,48, og Iltningen af Saltet var allerede betydelig.

Efter Henliggen af Saltet i c. 1 Time over konc. Svovlsyre i en Exsiccator, hvorigennem lededes en Strøm af tør Kulsyre, var Resten af Saltet fra den første Bestemmelse af Iltningsgraden ganske tørt og havde fuldstændig bevaret sin Glans. Det blev derefter hurtigst muligt analyseret, idet Afvejningen til de forskellige Bestemmelser foretoges i Glaskolber med tæt-sluttende Prop og fyldte med Kulsyre.

Cyanmængden blev bestemt ved at opløse i lidt Vand i Glaskolben, ophede omtrent til Kogning i en Kulsyrestrøm og

¹ Se l. c., p. 18.

tildryppe fortyndet Svovlsyre under Kogning. Den frigjorte Cyanbrinte lededes ned i en Opløsning af Sølvnitrat, og det udfældede Cyansølv bestemtes ved Vejning. De øvrige Bestanddele blev bestemte som tidligere¹ angivet, idet ved Bestemmelserne af Vanadin- og Kaliummængden Cyanbrinten først blev fuldstændig uddreven ved Kogning med fortyndet Svovlsyre.

Af de nedenfor meddelte Bestemmelser ere de, der ere anførte under I, II og III, foretagne hurtigst muligt efter Fremstillingen og Tørringen, medens de under IV og V anførte, ere foretagne efter at Saltet havde henligget i Exsiccator til næste Dag, hvorved det delvis havde mistet sin Glans og rimeligvis under Forvitring havde afgivet lidt Krystalvand.

	I	II	Funden III	IV	V	Beregnet for $K_4VCy_6, 3H_2O$
Kalium .	37,84			37,99		37,46 %
Vanadin		12,89			12,60	12,25 —
Cyan ...	36,94	37,43			37,57	37,36 —
Vand ...			12,26			12,93 —
						<hr/> 100,00

Forbindelsen svarer altsaa i S sammensætning til de bekendte Forbindelser af Jerngruppens Metaller: Ferro-, Kromo-, Mangano- og Kobaltocyankalium, og Analogien mellem Vanadinet og disse Metaller kan saaledes udstrækkes til Forbindelser af det divalente Vanadin, ligesom for Jerngruppens Metaller indbyrdes. Dette bekræftes ogsaa af en af PICCINI og MARINO² for kort Tid siden offentliggjort Undersøgelse angaaende Sulfater og Dobbelt-sulfater af divalent Vanadin. Ifølge denne krystalliserer Vanadosulfat med $7H_2O$ og kan danne Blandingskrystaller saavel med Magnium- som med Ferro-sulfat, ligesom det med Kalium-, Ammonium- og Rubidium-sulfat danner Dobbelt-salte af den for Magnium-Jerngruppens Metaller fælles Type.

¹ l. c., p. 19.

² Zeitschr. f. anorg. Ch., Bd. 32 (1902), p. 55.

Analogien af Titan og Vanadin med Metallerne af Jerngruppen, der for Vanadinets Vedkommende nu maa siges at være ret fuldstændig, har særlig Interesse derved, at disse Metaller i Rækken af Grundstofferne, ordnede efter Atomvægtens Størrelse, følge umiddelbart efter hinanden:

<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>
48,1	51,2	52,1	55	56	58,7	59

Iøvrigt er, som bekendt, Forholdet i Almindelighed saaledes, at de indbyrdes beslægtede Grundstoffer, der danne de naturlige Grupper, i Rækken efter Atomvægtens Størrelse træffes med visse Mellemrum, efter Udløbet af bestemte Perioder, et Forhold, der har fundet et Udtryk i det saakaldte periodiske System.