

Vanadin(2)-salz-Lösungen als Reduktionsmittel in der potentiometrischen Maßanalyse.

Von
Konrad Maaß.

[Eingegangen am 31. März 1934.]

Die stark reduzierenden Eigenschaften der Verbindungen des zweiwertigen Vanadins hat schon E. Roscoe¹⁾ erkannt. Später haben A. Piccini und L. Marino²⁾, sowie Th. F. Rutter³⁾ Reaktionen des zwei- und dreiwertigen Vanadins qualitativ untersucht. Die Reduktion der Cupri- und der Silbersalze wurde auch quantitativ geprüft. Das Verhalten der verschiedenen Oxydationsstufen des Vanadins zueinander hat Rutter klar erkannt; von ihm stammen die ersten Potentialmessungen an den Systemen: V(4)/V(5); V(3)/V(4) und V(2)/V(3). Die letzte größere Arbeit über die elektrolytische Reduktion saurer Vanadinlösungen und die zugehörigen Potentiale stammt von F. Foerster und F. Böttcher⁴⁾. Endlich finden sich in einer kürzlich erschienenen Abhandlung von G. H. Walden jr., L. P. Hammett und S. M. Edmonds⁵⁾ wertvolle Angaben über die Potentiale der Vanadinverbindungen und ihre Abhängigkeit von der Säurekonzentration.

Als Reduktionsmittel für die Maßanalyse ist von A. S. Russell⁶⁾ eine 0,1 n-Lösung von VSO₄ in 4 n-Schwefelsäure empfohlen worden. Sie soll die Lösungen des dreiwertigen Titans mit Vorteil ersetzen. Wir wissen nicht, ob Russells Vorschlag praktische Verwendung gefunden hat.

In der vorliegenden Arbeit⁷⁾ werden einige Reaktionen von salzsauren

¹⁾ Researches on Vanadium, Phil. Trans. (1867).

²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **32**, 55 (1902); vergl. diese Ztschrft. **87**, 132 (1932).

³⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **52**, 368 (1907); vergl. diese Ztschrft. **61**, 247 (1922).

⁴⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. A **151**, 321 (1930).

⁵⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 57 (1934).

⁶⁾ Journ. of Chem. Soc. (London) **128**, 497 (1926); vergl. diese Ztschrft. **73**, 307 (1928).

⁷⁾ In zeitlichem Zusammenhang mit dieser Arbeit wurde versucht, Vanadin als Metall aus wäßrigen Lösungen seiner Salze abzuscheiden. Von diesen Bemühungen sei nur gesagt, daß wir die Angaben von Sh. Cowper-Coles [Chem. News **79**, 147 (1899)] über „Elektro-Deposition of Vanadium“ aus salzsaurer Lösung von V(5) in zahlreichen Versuchen nachgeprüft haben, ohne jemals das Metall zu erhalten. Auch mannigfache Abänderungen der Vorschrift und die Anwendung schwefelsaurer Lösungen mit hohen Gehalten von VOSO₄ führten nicht zum Ziel.

und schwefelsauren Vanadin(2)-lösungen potentiometrisch untersucht. Da das Normalpotential für $V(2)/V(3)$ mit $-0,2$ Volt zwischen den Normalpotentialen für $Ti(3)/Ti(4)$ ($-0,04$ Volt) und für $Cr(2)/Cr(3)$ ($-0,41$ Volt) liegt, so war vorauszusehen, daß sich die beim $Ti(3)$ und $Cr(2)$ gemachten Erfahrungen beim $V(2)$ zum Teil wiederholen würden. Aber die Vanadinlösungen haben das Besondere, daß die Oxydation des $V(2)$ je nach der Art des Oxydationsmittels zu drei verschiedenen Stufen führen kann [$V(3)$, $V(4)$, $V(5)$], und daß diese Stufen zum Teil wieder miteinander und mit $V(2)$ reagieren. Diese Mannigfaltigkeit läßt sich

besonders gut durch potentiometrische Messungen erfassen. Überdies zeigen die Versuche, daß an Stelle der bekannten Reduktionsmittel $Ti(3)$ und $Cr(2)$ ¹⁾ sich auch Lösungen des zweiwertigen Vanadins in der potentiometrischen Maßanalyse verwenden lassen, ja daß sie in manchen Fällen wegen der Folgereaktionen sogar Vorteile bieten können. Da die Lösungen praktisch neben $V(2)$ immer etwas $V(3)$ enthalten, so ist auf dessen Anwesenheit bei allen Reaktionen Rücksicht zu nehmen. Doch stört der Gehalt an $V(3)$ in keinem Fall, wenn man die Titereinstellung in entsprechender Weise vornimmt.

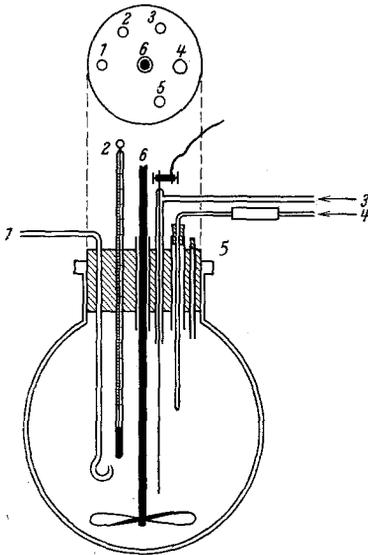


Abb. 25.

- 1 = Heber der Normalelektrode.
- 2 = Thermometer.
- 3 = CO_2 -Zuleitung und Indikatorelektrode.
- 4 = Zuleitung der Vanadin(2)-Lösung.
- 5 = Öffnung für Zusätze.
- 6 = Rührer und CO_2 -Ableitung.

Apparat und Arbeitsweise.

Das Reaktionsgefäß (250 ccm) ist in Abb. 25 dargestellt. Die Bedeutung der einzelnen Teile ist darunter angegeben. Leitung 4 war verbunden mit dem Ausfluß einer Bürette nach

E. Zintl und G. Rienäcker²⁾. Das Vorratsgefäß enthielt die $V(2)$ -Lösung unter reinem Wasserstoff.

Als Vergleichselektroden waren an den Heber angeschlossen:

Hg/Hg_2Cl_2 ges. KCl; $e_h = +0,249$ Volt (für salzsaure Lösung)

$Hg/Hg_2SO_4/2 n-H_2SO_4$; $e_h = +0,676$ Volt (für schwefelsaure Lösung).

Der Heber konnte aus einem Vorratsgefäß mit passender Lösung (ges.

¹⁾ Siehe Erich Müller, Elektrometrische Maßanalyse, 5. Aufl., S. 213 und 230 (1932).

²⁾ Ztschrift. f. anorg. Chem. 161, 374 (1927); vergl. auch diese Ztschrift. 73, 206, 223 (1928).

KCl oder 2 n-H₂SO₄) gefüllt und ausgespült werden. Als Indikator-elektrode diente ein glatter, jedesmal mit rauchender Salpetersäure gereinigter und ausgeglühter Platindraht. Die Schaltung war die übliche; benutzt wurden eine Walzenbrücke von Ruhstrat und ein Galvanometer von Hartmann und Braun (ein Teilstrich = $7,7 \cdot 10^{-7}$ Amp.). Die Meßgefäße waren geeicht.

Die zu titrierende Lösung wurde zunächst verdünnt und, mit den gewünschten Zusätzen versehen, unter Rühren in einem Strom von sauerstofffreiem¹⁾ Kohlendioxyd ausgekocht²⁾; sodann wurde die Titration in der Regel bei 90° bis 100° C durchgeführt, wobei die Ausflußöffnung der Bürette stets über der Oberfläche der Flüssigkeit blieb. Wenn ein orientierender Versuch vorausgegangen war, ließ sich die Titration in wenigen Minuten durchführen.

Herstellung der V(2)-Lösung.

Reines Vanadinpentoxyd (V₂O₅) wurde aus mehrfach umkrystallisiertem Ammoniummetavanadat [(NH₄VO₃) doppelt gereinigt, de Haën] gewonnen und eine gewogene Menge davon in Salzsäure oder in Schwefelsäure unter Einleiten von SO₂ gelöst. Nachdem die Lösung in bekannter Weise³⁾ bei 4—6 Volt Spannung an einer glatten Platinkathode reduziert worden war, gelangte sie unmittelbar in das Vorratsgefäß der Bürette, in das gleichzeitig aus einer Vorratsflasche luftfreies Wasser einströmte. Die Verdünnung wurde so geregelt, daß die Lösung etwa 0,1 Grammatom Vanadin im l enthielt. Benutzt wurde eine salzsaure (0,02% HCl) und eine schwefelsaure [0,4% H₂SO₄]⁴⁾-Lösung. Beide enthielten von vornherein neben V(2) eine geringe Menge V(3). So lange die Luft völlig ausgeschlossen bleibt, ist der Titer ebenso beständig wie der von Cr(2)-Lösungen⁵⁾. So verbrauchte dieselbe Menge Eisen(3)-salz bald nach der Herstellung 6,22 ccm, nach 75 Tagen 6,24 ccm VCl₂-Lösung. Doch tut man gut, den Titer in kurzen Abständen nachzuprüfen.

¹⁾ Das Kohlendioxyd wurde durch Cr(2)-Lösung von Sauerstoff befreit.

²⁾ Die bei Titrationen mit Cr(2)- und Ti(3)-Lösungen empfohlene „Vor-reduktion“ zur Entfernung des gelösten Luftsauerstoffs aus der zu titrierenden Lösung (siehe die obengenannte Arbeit von Zintl und Rienäcker, S. 379) ist bei V(2)-Lösungen nicht anwendbar, weil bei der nachfolgenden Oxydation mit Permanganat oder anderen Oxydationsmitteln fünf- oder vierwertiges Vanadin gebildet wird, das mit zwei- und dreiwertigem Vanadin reagiert.

³⁾ Piccini und Marino, a. a. O. S. 56.

⁴⁾ Auch die salzsaure Lösung enthielt wegen der Reduktion des Vanadin(5)-oxyds mit SO₂ geringe Mengen Schwefelsäure.

⁵⁾ Russell (a. a. O.) gibt an, daß mit Zinkamalgam reduzierte 4 n-schwefelsaure Lösungen ihren Titer an der Luft bei Zimmertemperatur während einer Stunde nicht ändern. Die von mir bei höherer Temperatur benutzten Lösungen oxydierten sich an der Luft, wie schon am Farbwechsel zu erkennen war, in kurzer Zeit, bis die vierwertige Stufe erreicht war.

Ferrisalze.

Beim Titrieren einer Ferrisalzlösung mit einer salzsauren oder schwefelsauren Lösung von Vanadin(2)-salz bekommt man zwei Potential-sprünge. Legt man die doppelte Eisenmenge vor, so ist der Verbrauch an Vanadin(2)-lösung bei beiden Sprüngen doppelt so groß. Bei der Reaktion ändert sich die gelbe Farbe des FeCl₃ über grünliche Mischöne nach Blau (VO^{••}) (erster Sprung), beim zweiten Sprung ist die Lösung rein grün [V(3)]. Der Verlauf ist also:

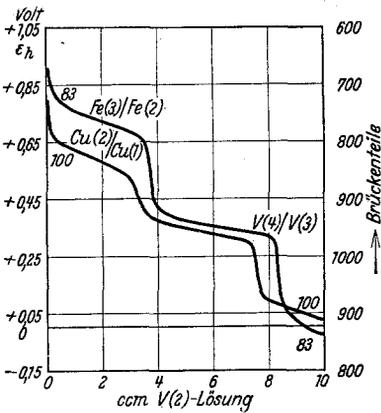
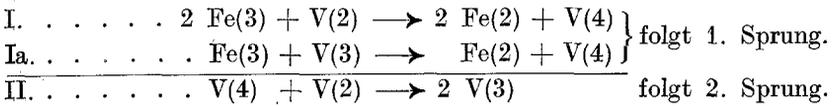


Abb. 26.

Enthält die Vanadinlösung nur V(2), so werden bis zum zweiten Sprung doppelt so viel *ccm* verbraucht wie bis zum ersten. Ist auch V(3) vorhanden, so ist der Verbrauch bis zum zweiten Sprung mehr als doppelt so groß. Tabelle I enthält einige in salzsaurer Lösung mit verschiedenen Zusätzen ausgeführte Messungen¹⁾. Der Titer der Vanadinlösung war gegen bekannte Mengen von Ferrisalz eingestellt. Zur Berechnung wurde der erste Potential-sprung benutzt. Man kann auch den

zweiten verwenden, was besonders bei kleinen Mengen von Vorteil ist.

Tabelle I (s. Abb. 26, Kurve 83).

1 *ccm* V(2)-Lösung = 8,83 *mg* Fe. Temperatur 100°*).

Nr.	Vo-	HCl	Zusätze	<i>ccm</i> V(2)-Lösung		Gefunden Fe	Gegeben Fe
	lumen	2,5%ig		bis zum	2. Sprung		
	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>		1. Sprung			
81	150	15	—	3,75	8,30	33,1	33,2
83	145	15	CaCl ₂ -Lösung kalt gesättigt 20 <i>ccm</i>	3,75	8,35	33,1	33,2
85	150	15	3 CdSO ₄ · 8 H ₂ O 5 <i>g</i>	3,75	8,40	33,1	33,2

*) Bei Zimmertemperatur stellen sich die Potentiale zu langsam ein.

¹⁾ Das in der zweiten Spalte der Tabellen genannte Volumen ist stets das Gesamtvolumen der zu titrierenden Lösung, in der Regel etwa 150 *ccm*.

Gegen Zusätze ist das Verfahren recht unempfindlich; es wurden bis zu 30 *ccm* Salzsäure oder an ihrer Stelle bis zu 20 *ccm* Eisessig angewendet. Auch größere Zusätze von Alkalisulfaten, MgSO_4 , CdSO_4 sowie von Alkali- und Erdalkalichloriden schaden nicht (vergl. Vers. 83 und 85).

Mit dem gleichen Erfolg kann die Reaktion in schwefelsaurer Lösung ausgeführt werden.

Tabelle II.

1 *ccm* VSO_4 -Lösung = 8,78 *mg* Fe. Temperatur 96° (1. Sprung benutzt).

Nr.	Volumen <i>ccm</i>	H_2SO_4 konz. <i>ccm</i>	<i>ccm</i> V(2)-Lösung bis zum		Gefunden Fe <i>mg</i>	Gegeben Fe <i>mg</i>
			1. Sprung	2. Sprung		
158	165	10	10,15		89,1	89,4
159	165	10	10,15	21,60	89,1	89,4

Die Zugabe an konz. Schwefelsäure kann bis 50 *ccm* gesteigert werden. Auch reichliche Zusätze von Eisessig (30 *ccm*), von MgSO_4 oder CdSO_4 benachteiligen das Ergebnis nicht.

Vanadylsalze.

Jede Titration von Ferrisalz, die bis zum zweiten Potentialsprung durchgeführt wird, ist zugleich eine Ermittlung von vierwertigem Vanadin (vergl. Abb. 26, S. 244, Kurve 83, Sprung 2). Dieses ist mit V(2) allgemein bestimmbar: $\text{V}(4) + \text{V}(2) = 2\text{V}(3)$. Zur Bestimmung von V(4) allein oder neben V(3) wird die Lösung gegen eine bekannte Lösung von Vanadylsalz eingestellt.

Tabelle III.

1 *ccm* Vanadin-Lösung = 3,55 *mg* V. Temperatur 100°.

Nr.	Volumen <i>ccm</i>	HCl 25%ig <i>ccm</i>	<i>ccm</i> V(2)-Lösung bis zum Sprung	Gefunden V <i>mg</i>	Gegeben V <i>mg</i>
75	142	15	2,90	10,3	10,5

Die Bestimmung gelingt gut in stark salzsauren und essigsauren Lösungen. Zusätze von Sulfaten und Chloriden der Alkalimetalle, von MgSO_4 , CdSO_4 , CaCl_2 erhöhen die Deutlichkeit des Potentialsprunges. Eine Störungsquelle liegt in der Flüchtigkeit des Vanadins in stark salzsaurer Lösung, doch wird sie selbst bei 100° nur bei langer Versuchsdauer und sehr hoher Salzsäurekonzentration gefährlich.

In schwefelsauren Lösungen stören größere Zusätze von K_2SO_4 , CdSO_4 und MgSO_4 .

Bestimmung von Vanadin(2)-salz mit Vanadin(4)-salz.

Die Reaktion zwischen V(4) und V(2) gibt die Möglichkeit, V(2) allein oder neben V(3) mit Vanadylsalzen zu bestimmen.

Aber auch aus einer bis zum zweiten Sprung durchgeführten Titration einer bekannten Menge Ferrisalz läßt sich der Gehalt einer Lösung an V(2) und V(3) ermitteln¹⁾. Es seien in der zu untersuchenden Lösung

in 1 *ccm* a Millimol V(2) und
b Millimol V(3) enthalten.

Zur Reduktion von Z Millimolen Fe(3) seien
bis zum ersten Sprung n_1 } *ccm* Vanadinlösung verbraucht.
bis zum zweiten Sprung n_2 }

Dann zeigt eine einfache Rechnung, daß:

$$a = \frac{Z}{n_1 + n_2} \text{ und } b = Z \frac{n_2 - n_1}{n_1 (n_1 + n_2)} \text{ ist}^2).$$

Tab. IV zeigt zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Analysen derselben Vanadinlösung.

Tabelle IV.

Nr.	n_1	n_2	Z	a	b	u
69	3,42	4,08	0,5455	0,0727	0,0141	0,0868
70	3,45	4,15	0,5455	0,0718	0,0146	0,0864
81	3,75	4,60	0,5945	0,0716	0,0153	0,0869
83 } 84 }	3,75	4,60	0,5945	0,0712	0,0161	0,0873

Die Bestimmung des Gesamtvanadins (Titration von V(4) mit KMnO_4) ergab für $a + b = u = 0,0863$.

Man erkennt, wie beim Stehen der Lösung durch allmähliche Oxydation a kleiner wird und b zunimmt, während die berechnete Summe $a + b$ um den Mittelwert 0,0868 schwankt.

Cuprisalze.

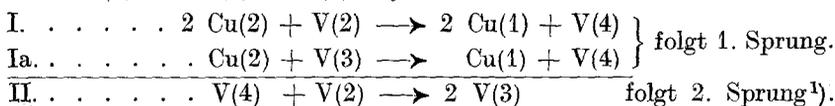
Der Verlauf der Reaktion zwischen Cu(2)- und V(2)-Lösung ist von den Bedingungen abhängig.

¹⁾ An Stelle von Fe(3) kann man auch andere passende Oxydationsmittel, wie Cu(2) in salzsaurer Lösung, oder Ag(1) in essigsaurer Lösung verwenden.

²⁾ Man kann auch die Gesamtmenge des Vanadins = u als bekannt voraussetzen und erhält dann:

$$a = u \frac{n_1}{n_2} \text{ und } b = u \frac{(n_2 - n_1)}{n_2}.$$

1. In salzsaurer Lösung (VCl_2). $Cu(2)$ wird zu $Cu(1)$ reduziert, wobei $V(2)$ und $V(3)$ zu $V(4)$ oxydiert werden.



Die Reaktion in salzsaurer Lösung verläuft also ähnlich wie beim Ferrisalz [s. Abb. 26, S. 244, Kurve 100]²⁾.

Tabelle V.

1 *ccm* $V(2)$ -Lösung [eingest. gegen $Fe(3)$] = 10,2 *mg* Cu . Temperatur 100°.

Nr.	Volumen <i>ccm</i>	HCl 25%ig <i>ccm</i>	<i>ccm</i> $V(2)$ -Lösung bis zum		Gefunden Cu <i>mg</i>	Gegeben Cu <i>mg</i>
			1. Sprung	2. Sprung		
55	142	12,5	1,55	3,60	15,8	15,8
56	145	20	1,55	3,50	15,8	15,8

Die Salzsäurezusätze schwankten zwischen 2,5 und 20 *ccm*. Zugabe von Alkali- und Erdalkalichloriden machte die Potentialsprünge deutlicher. Nach Zusatz von Essigsäure (12,5 und 20 *ccm* Eisessig) war besonders der erste Sprung gut ausgebildet.

2. In schwefelsaurer Lösung wird $Cu(2)$ durch VSO_4 zum Metall reduziert, dabei wird nur $V(2)$ bis zum $V(3)$ oxydiert:



Da kein $V(4)$ gebildet wird, bleibt der zweite Sprung aus (s. Abb. 27, S. 248, Kurve 171). Die Vanadin(2)-lösung verhält sich also dem $Cu(2)$ gegenüber ebenso wie gegen $V(4)$. Das gefällte Kupfer wurde analysiert:

Gefunden 0,0614 *g* Cu in 0,0617 *g* Niederschlag und
0,1219 *g* Cu in 0,1222 *g* Niederschlag.

Tabelle VI (s. Abb. 27, S. 248, Kurve 171).

1 *ccm* $V(2)$ -Lösung [eingest. gegen $V(4)$] = 2,13 *mg* Cu . Temperatur 99°.

Nr.	Volumen <i>ccm</i>	H_2SO_4 konz. <i>ccm</i>	<i>ccm</i> $V(2)$ - Lösung bis zum Sprung	Gefunden Cu <i>mg</i>	Gegeben Cu <i>mg</i>
171	160	20	14,60	31,1	31,7

¹⁾ Bei weiterer Zugabe von Vanadinlösung fällt metallisches Kupfer aus.

²⁾ Das Gesamtvolumen bei Versuch 100 setzte sich zusammen aus: 125 *ccm* Wasser, 20 *ccm* Salzsäure (25%) und 10 *ccm* $CuSO_4$ -Lösung; Temperatur: 100°.

3. Versucht man CuSO_4 mit VSO_4 in essigsaurer Lösung (5 ccm Eisessig und mehr) zu titrieren, so erhält man zwei verwaschene Potential-sprünge. Nach Zusatz von Natriumacetat (5–40 g) werden beide Sprünge deutlich (s. Abb. 27, Kurve 224). Auch hier fällt zunächst metallisches Kupfer aus¹⁾. Analyse:

Gefunden: 0,0794 g Cu in 0,0797 g Niederschlag
0,0982 g Cu in 0,0984 g Niederschlag.

Aber die Potentiale sind jetzt so verschoben, daß dabei auch V(3) oxydiert wird. Da V(4) entsteht, tritt ein zweiter Sprung auf.

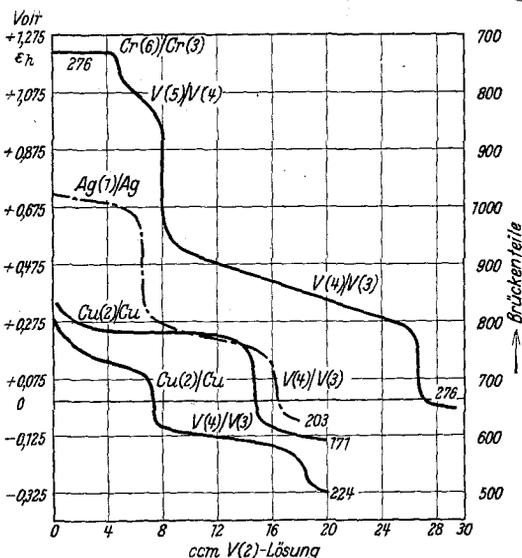
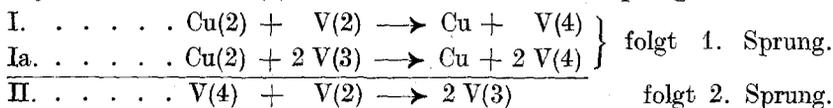


Abb. 27.

Tabelle VII (s. Abb. 27, Kurve 224).

1 ccm VSO_4 -Lösung [eingest. gegen $\text{Fe}(3)$] = 4,37 mg Cu. Temperatur 96°.

Nr.	Vo- lumen ccm	Eis- essig 96% ig ccm	Zusätze g	ccm V(2)-Lösung bis zum		Gefunden Cu mg	Gegeben Cu mg
				1. Sprung	2. Sprung		
224	115	5	CH_3COONa 40	7,25	18,30	31,6	31,7
225	125	5	CH_3COONa 10	14,50		63,4	63,3

¹⁾ Bei der Titration einer essigsaurer Lösung von CuSO_4 mit salzsaurer VCl_2 -Lösung wird dagegen Cu(2) nur zu Cu(1) reduziert (vergl. Abschnitt 1).

Silbersalze.

Benutzt wurde eine etwa 0,05 n-Lösung von Ag_2SO_4 . Die Titration geschah in essigsaurer Lösung (5–20 *ccm* Eisessig). Zusatz von Natriumacetat stört, Nitrat darf nicht anwesend sein (Nitrat ist bei allen Titrationen mit V(2)-Lösungen auszuschließen). In schwefelsaurer Lösung verläuft die Reaktion unregelmäßig.

Silbersalze werden durch V(2) und durch V(3) zu metallischem Silber reduziert (Analyse: 99,7% und 100,0% Ag).

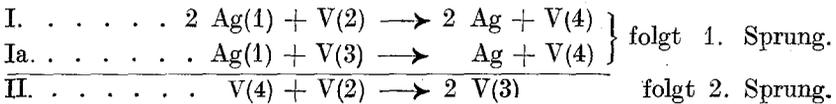


Tabelle VIII [vergl. Abb. 27, S. 248, Kurve 203*].

1 *ccm* VSO_4 -Lösung [eingest. gegen Fe(3)] = 13,67 *mg* Ag. Temperatur 90 bis 95°.

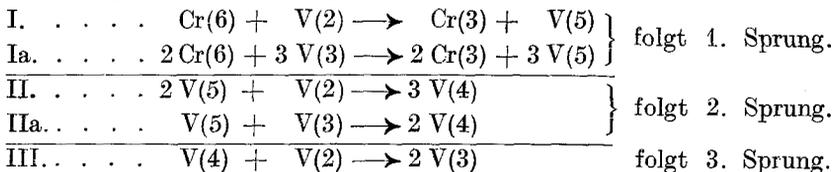
Nr.	Volumen <i>ccm</i>	Eisessig 96% ig <i>ccm</i>	<i>ccm</i> V(2)- Lösung bis zum 1. Sprung	Gefunden Ag <i>mg</i>	Gegeben Ag <i>mg</i>
259	125	5	6,95	95,0	95,0
260	120	10	3,75	51,0	51,1
261	130	10	7,48	102,2	102,3

Bei Versuch 259 enthielt die Ag_2SO_4 -Lösung etwas freie H_2SO_4 .

*) Das Gesamtvolumen des Versuches 203 setzte sich zusammen aus: 100 *ccm* Wasser, 20 *ccm* Eisessig und 20 *ccm* Ag_2SO_4 -Lösung. Temperatur: 94°.

Chromsäure (s. Abb. 27, S. 248, Kurve 276).

Chromsäure oxydiert in schwefelsaurer Lösung alles Vanadin zur fünfwertigen Stufe. Es folgen einander die Reaktionen:



Für die Bestimmung von Chromsäure empfiehlt es sich, den scharf ausgeprägten zweiten Sprung zu benutzen, der die Beendigung der Reaktion $\text{V(5)} \longrightarrow \text{V(4)}$ anzeigt. Einem Atom Eisen entspricht $\frac{1}{3}$ Atom Chrom.

Die Konzentration der Schwefelsäure kann in weiten Grenzen schwanken, Zusätze von K_2SO_4 und CdSO_4 verbessern den ersten Sprung. In essigsaurer Lösung erleidet der erste Sprung Störungen, während der zweite fehlerfrei ist.

Tabelle IX (s. Abb. 27, S. 248, Kurve 276).

1 ccm VSO₄-Lösung [eingest. gegen Fe(3)] = 2,2 mg Cr. Temperatur 100°.

Nr.	Vo- lumen ccm	H ₂ SO ₄ konz. ccm	Zusatz g	ccm VSO ₄ -Lösung bis zum			Gefunden Cr mg	Gegeben Cr mg
				1. Sprung	2. Sprung	3. Sprung		
275	130	10	—	4,9	7,88		17,3	17,5
276	130	10	K ₂ SO ₄ 20	4,9	8,00	etwa 26,5 ¹⁾	17,6	17,5

Bestimmung mehrerer Stoffe nebeneinander.

1. Eisen neben Vanadin.

Mit einer gegen Fe(3) und gegen V(4) eingestellten V(2)-Lösung kann man Fe(3) und V(4) in einem Gang bestimmen; man benutzt den ersten Sprung zur Ermittlung des Eisens. Für die Berechnung des V(4) hat man die bis zum zweiten Sprung verbrauchten Kubikzentimeter um so viele zu vermindern, wie das Eisen allein bis zum zweiten Sprung verbraucht haben würde. Praktisch wichtiger wäre die Bestimmung von Fe(3) neben V(5). Hier sind verschiedene Wege denkbar, die noch geprüft werden sollen.

2. Eisen neben Kupfer.

a) In salzsaurer oder essigsaurer Lösung mit VCl₂-Lösung.

Bei der Titration von Fe(3) und Cu(2) nebeneinander erhält man drei Potentialsprünge (s. Abb. 28, S. 251, Kurve 130b). Für die Titration ist hohe Salzsäurekonzentration ungünstig. Weniger störend wirkt ein hoher Essigsäuregehalt. 3 ccm Salzsäure oder 10 ccm Eisessig in 150 ccm sind am günstigsten. Größere Zusätze von CaCl₂ und CdSO₄ stören.

Tabelle X (s. Abb. 28, S. 251, Kurve 130b).

1 ccm VCl₂-Lösung [eingest. gegen Cu(2)] $\left\{ \begin{array}{l} = 9,16 \text{ mg Cu.} \\ = 8,04 \text{ mg Fe.} \end{array} \right.$ Temperatur 100°.

Nr.	Volumen ccm	HCl 25% ig ccm	ccm VCl ₂ -Lösung bis Sprung		
			I(Fe)	II(Cu + Fe)	II-I(Cu)
130	150	—	4,75	9,20	4,45
130 a	153	3	4,70	9,30	4,60
130 b ²⁾	152	1,5	4,75	9,30	4,55
130 c	154	4	4,78	9,40	4,62

¹⁾ Der Verbrauch bis zum dritten Sprung ist groß, weil die Vanadinlösung schon viel dreiwertiges Vanadin enthielt.

²⁾ Bei Versuch 130b und c liegt der dritte, unscharfe Sprung zwischen 21 bis 24 ccm V(2)-Lösung (s. Abb. 28, S. 251, Kurve 130b).

Also für Fe 4,74 *ccm*, für Cu 4,54 *ccm* VCl₂-Lösung im Mittel verbraucht.

Gefunden: 38,1 *mg* Fe und 41,6 *mg* Cu

Gegeben: 38,1 *mg* Fe 41,7 *mg* Cu.

b) In schwefelsaurer Lösung mit VSO₄-Lösung.

Hier folgt nach der Reaktion Fe(3) → Fe(2) der erste Sprung. Die Potentiale der Vorgänge V(4) → V(3) und Cu(2) → Cu fallen so nahe zusammen, daß man nach Beendigung beider Reaktionen nur noch einen Sprung erhält. Die Lösung muß mit Fe(3) bis zum ersten und zweiten Sprung eingestellt sein. Für die Berechnung des Cu(2) muß das bis zum zweiten Sprung verbrauchte Volumen V(2)-Lösung um so viel *ccm* ver-

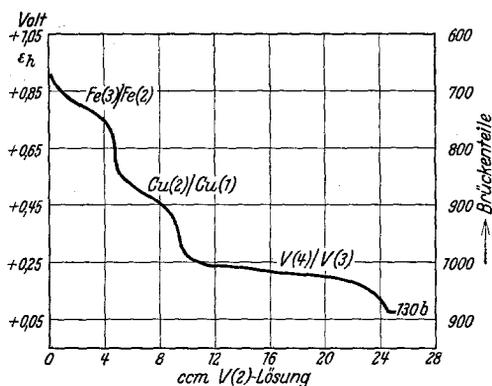


Abb. 28.

mindert werden, wie das Eisen allein bis zum zweiten Sprung verbraucht haben würde.

Tabelle XI (s. Abb. 29, S. 252, Kurve 173).

1 *ccm* VSO₄-Lösung [eingest. gegen Fe(3)] = 8,57 *mg* Fe.
ccm bis Sprung I : *ccm* bis Sprung II = 1 : 2,200.
 1 *ccm* VSO₄-Lösung [eingest. gegen V(4)] = 2,17 *mg* Cu. } Temperatur 100°.

Nr.	<i>ccm</i> VSO ₄ -Lösung bis Sprung		<i>ccm</i> VSO ₄ -Lösung		Ge-funden Fe <i>mg</i>	Ge-geben Fe <i>mg</i>	Ge-funden Cu <i>mg</i>	Ge-geben Cu <i>mg</i>
	I (Fe)	II (Cu + Fe)	für Fe	für Cu				
173	5,30	18,90	11,66	7,24	45,4	44,6	15,7	15,8
175	5,25	18,75	11,55	7,20	44,9	44,6	15,6	15,8

Das Gesamtvolumen in beiden Versuchen betrug 165 *ccm* und setzte sich zusammen aus: je 130 *ccm* Wasser, 20 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure, 10 *ccm* Fe₂(SO₄)₃-Lösung und 5 *ccm* CuSO₄-Lösung.

3. Silber neben Eisen oder Kupfer (mit VSO_4).

Hier bietet die Titration Schwierigkeiten, denn für Eisen und Silber liegen die Potentiale zu nahe beieinander; für Silber und Kupfer sind die für die Titration des einen Metalls vorteilhaften Bedingungen für das andere ungünstig.

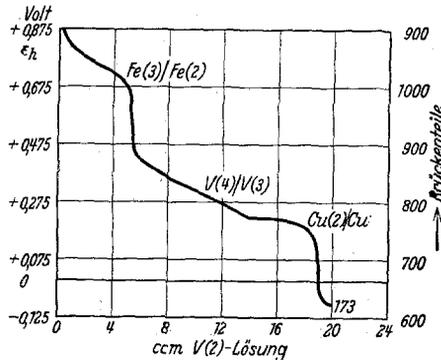


Abb. 29.

Zusammenfassung.

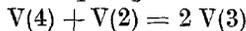
Als erste Übersicht können die Normalpotentiale dienen¹⁾:

$Au/Au(3) = + 1,38$ Volt	$V(3)/V(4) = + 0,4$ Volt
$Cr(3)/Cr(6) = + 1,3$ „	$Cu/Cu(2) = + 0,35$ „
$V(4)/V(5) = + 1,2$ „	$Bi/Bi(3) = + 0,23$ „
$Ag/Ag(1) = + 0,81$ „	$Cu(1)/Cu(2) = + 0,17$ „
$Fe(2)/Fe(3) = + 0,75$ „	$V(2)/V(3) = - 0,2$ „

Die unter den jeweiligen Bedingungen zum Teil stark veränderten Potentiale sieht man aus den Abb. 26 bis 29.

Führt das Oxydationsmittel das Vanadin in die fünfwertige Stufe über, wie Chromsäure, Goldchlorid²⁾ oder Permanganat³⁾, so folgt der Hauptreaktion die stufenweise Reduktion von $V(5)$ zu $V(4)$ und zu $V(3)$ (drei Potentialsprünge).

Salze des Silbers und des dreiwertigen Eisens oxydieren nur zu $V(4)$. Hier folgt noch ein zweiter Sprung, sobald die Reaktion:



beendet ist.

¹⁾ Vergl. C. Drucker, Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wäßrigen Elektrolyten. 2. Ergänzungsheft (1929).

²⁾ Mit einer Lösung von $AuCl_3$ wurden nur orientierende Versuche ausgeführt.

³⁾ Hier ist der umgekehrte Vorgang: stufenweise Oxydation von $V(2)$ zu $V(5)$ genau bekannt [vergl. Erich Müller, Elektrometrische Maßanalyse, 5. Aufl., S. 167 (1932)].

Mannigfaltiger sind die Verhältnisse bei der Reduktion von Cu(2)-Lösungen¹⁾. In salzsauren und essigsäuren Lösungen wird Cu(2) durch salzsaure Lösung von VCl₂ und VCl₃ zu Cu(1) reduziert. Da V(4) entsteht, tritt auch hier der zweite Potentialsprung auf, sobald alles V(4) zu V(3) reduziert ist. Erst jetzt kann metallisches Kupfer ausfallen. — In schwefelsaurer, chloridfreier Lösung wirkt auf Cu(2) nur das zweiwertige Vanadin; es wird metallisches Kupfer gefällt (+0,24 Volt). Wird die Schwefelsäure größtenteils durch Essigsäure ersetzt, so findet die Kupferabscheidung bei 0,35 Volt statt, V(2) und V(3) werden zu V(4) oxydiert, und bei weiterer Titration tritt wiederum der zweite Potentialsprung [nach V(4) → V(3)] auf. Zusatz von Natriumacetat ändert an dem Wesen der Reaktion nichts, nur sind die Potentiale für Cu/Cu(2) und V(3)/V(4) beide zu erheblich niedrigeren Werten verschoben, auch sind die Potentialsprünge besser ausgebildet (vergl. Abb. 27, S 248, Kurve 224). —

Für praktische Zwecke wird man die V(2)-Lösung einfacher durch chemische Reduktion herstellen (vergl. z. B. Russell). Ein hoher Säuregehalt ist für die Beständigkeit der Lösung günstig [vergl. auch Julius Meyer und Margot Aulich²⁾].

Will man V(2)-Lösungen für Oxydationsmittel gebrauchen, die außer V(2) auch V(3) oxydieren, so stellt man die Lösung am einfachsten gegen Ferrisalz ein. Man kann den ersten oder den zweiten Sprung benutzen.

Sollen Stoffe bestimmt werden, die nur V(2) oxydieren, so wird der Titer gegen V(4) eingestellt. Als Oxydationsmittel sind äquivalent:

- I. Fe(3) (1. Sprung); Cu(2) in HCl (1. Sprung); Ag(1) (1. Sprung); $\frac{1}{3}$ Cr(6) (2. Sprung)
- II. Fe(3) (2. Sprung); Cu(2) in HCl (2. Sprung); Ag(1) (2. Sprung)
- III. V(4); $\frac{1}{2}$ Cu(2) in H₂SO₄³⁾.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Herrn Prof. Dr. A. Sieverts.

Chemisches Institut der Universität Jena.

¹⁾ Ganz ähnlich wie bei V(2) liegen die Verhältnisse bei der Reduktion von Cu(2)-Lösung mit Cr(2)-Lösung (vergl. Erich Müller, a. a. O. S. 230). Auf die leichte Veränderlichkeit der Reaktion von Cu(2) mit V(2) und V(3)-Salzen deuten schon die Meinungsverschiedenheiten in den Arbeiten von Marino und von Rutter, a. a. O.

²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **194**, 278 (1930).

³⁾ Nach Vorversuchen wäre hier $\frac{1}{3}$ Bi(3) hinzuzufügen, wie das Normalpotential Bi/Bi(3) erwarten läßt.