

Die potentiometrische Bestimmung und Trennung von Chrom, Vanadium und Molybdän mit Berücksichtigung der Stahlanalyse.

Von

Dipl.-Ing. W. Trzebiatowski.

[Eingegangen am 8. Mai 1930.]

Die Brauchbarkeit von Stannochloridlösungen in der potentiometrischen Maßanalyse wurde bereits von mehreren Autoren bewiesen¹⁾. Als ein ziemlich starkes Reduktionsmittel kann Stannochlorid überall dort mit Vorteil angewendet werden, wo schwache Reduktoren wie z. B. Ferrosulfat bereits versagen. Dies ist auch der Fall bei der potentiometrischen Bestimmung von Chrom und Vanadium neben Molybdän, den häufigen Bestandteilen verschiedener Spezialstähle, zu deren Trennung Chromchlorür²⁾ und Titanosalzlösungen³⁾ benutzt wurden. Bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen genügt, wie in folgendem dargestellt wird, zur Trennung aller dieser drei Elemente die Anwendung von Stannochloridlösungen vollkommen, welche in bezug auf Handhabung und Herstellung viel bequemer sind als die oben genannten Reduktionsmittel.

Apparatur.

Da der Gebrauch von Stannochloridlösungen den Luftabschluss benötigt, wurden die Titrationsen in einer der von E. Zintl und G. Rienäcker⁴⁾ angegebenen ähnlichen mit Kohlendioxyd abgeschlossenen Apparatur vorgenommen.

Das Potential der Titrationsselektrode, einer 5 *cm* langen Platindrahtspirale, wurde in üblicher Weise gegen eine n-Kalomelektrode nach F. L. Hahn⁵⁾, deren Heber mit 0,1 n-KCl gefüllt war, gemessen. Als Nullinstrument diente ein Zeigergalvanometer (von Hartmann

¹⁾ J. C. Hostetter und H. S. Roberts, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**, 1337 (1919); vergl. diese Ztschrft. **75**, 47 (1928); J. Pinkhof, Dissertation, Amsterdam 1919; M. H. Fleysher, Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 2725 (1924); Erich Müller, diese Ztschrft. **73**, 394 (1928); Erich Müller und R. Bennewitz, Ztschrft. f. anorg. Chem. **179**, 113 (1929); Erich Müller und W. Stein, Ztschrft. f. Elektrochem. **36**, 232 (1930).

²⁾ E. Zintl und Ph. Zaimis, Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 1286 (1927); vergl. diese Ztschrft. **76**, 55 (1929).

³⁾ H. H. Willard und F. Fenwick, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**, 84 (1923); O. Tomiček, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 808 (1924); vergl. diese Ztschrft. **68**, 378 (1926).

⁴⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **161**, 375 (1927); vergl. hierzu auch R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse I, 6. Aufl., S. 290 (1873).

⁵⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 349 (1927).

und Braun) von einer Empfindlichkeit von $1,7 \cdot 10^{-7}$ Amp. pro Skalenteil.

In einigen Fällen benutzte man die Capillarelektrode nach Erich Müller und H. Kogert¹⁾, die durch einen entsprechend grossen (75—150000 Ohm) Widerstand direkt an das Galvanometer angeschlossen wurde.

Sämtliche Messgeräte wurden sorgfältig kalibriert.

Reagenzien.

Stannochloridlösungen wurden durch Auflösung von 12 g chem. reinen Zinns in 100 ccm konz. Salzsäure unter Luftabschluss, Verdünnen bis zur gewünschten Normalität und einem Gehalt von 10 Vol% an konz. Säure hergestellt. Ihr Titer wurde mittels Kaliumbichromatlösungen potentiometrisch auf später genau beschriebene Weise eingestellt.

Kaliumbichromatlösungen (0,1 n und 0,04 n) wurden durch Auflösung der berechneten Mengen eines Präparates von Merck „pro analysi“ erhalten.

Ammoniumvanadatlösungen (0,1 und 0,04 n) wurden durch Auflösung berechneter Mengen eines zweifach umkrystallisierten chem. reinen Präparates (dessen Gehalt an V_2O_5 gravimetrisch bestimmt war), unter Zugabe von 25 ccm konz. Schwefelsäure zu einem Liter Wasser hergestellt. Ihre Oxydationskraft wurde potentiometrisch mittels einer Ferrosulfatlösung kontrolliert²⁾. Der Titer der letzteren wurde potentiometrisch mit Kaliumpermanganatlösung³⁾, die auf dieselbe Weise mit Natriumoxalat⁴⁾ eingestellt war, festgelegt.

Ammoniummolybdatlösungen (0,1 n und 0,04 n) erhielt man durch Auflösung berechneter Mengen eines doppelt umkrystallisierten chemisch reinen Präparates, dessen Gehalt an MoO_3 gravimetrisch festgestellt wurde.

Die Bestimmung von Chrom.

Potentiometrisch wird Chrom schnell und sicher durch Reduktion des Bichromats mit Ferrosulfat bestimmt⁵⁾. Ausserdem wurden dazu

¹⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. **135**, 102 (1928); diese Ztschrft. **75**, 235 (1928).

²⁾ G. L. Kelley und J. B. Conant, Journ. Ind. Eng. Chem. **8**, 719 (1916); vergl. diese Ztschrft. **69**, 165 (1926) und andere Autoren. Siehe auch Erich Müller, Die potentiometrische Maßanalyse, 4. Aufl., S. 188 (1926); R. Kremann und R. Müller, Elektromotorische Kräfte, 1930.

³⁾ G. L. Kelley, J. R. Adams und J. A. Wiley, Journ. Ind. Eng. Chem. **9**, 780 (1917).

⁴⁾ C. del Fresno, Ztschrft. f. Elektrochem. **31**, 199 (1925).

⁵⁾ G. L. Kelley und J. B. Conant, a. a. O.

Kaliumjodid¹⁾ und Titanochlorid²⁾ angewendet. Auch Oxydationsmittel, z. B. Cerosulfat³⁾ im Überschuss in saurer, Kaliumferrocyanid⁴⁾ in alkalischer Lösung wurden bisher dazu gebraucht. Stannochloridlösungen wurden von Horstetter und Roberts, M. H. Fleysher sowie von Erich Müller vorgeschlagen⁵⁾. Letzterer empfiehlt Kaliumbichromatlösungen zur Einstellung des Titors von Stannochloridlösungen. Seine diesbezüglichen Angaben wurden befolgt. Diese Methode liefert bei Einhaltung eines konstanten Titrationsvolumens, sowie bei einem Säuregehalt von 25 Vol. % konz. Salzsäure ausgezeichnete Resultate. Die Titrationselektrode erfordert jedoch eine sorgsame Vorbehandlung. Sie wurde stets in Chromschwefelsäure aufbewahrt, vor der Benutzung ausgeglüht und ihre Aktivität durch Eintauchen in eine alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung, aus welcher sie lebhaft Sauerstoff entwickeln soll, geprüft. Nach jeder in schwefelsaurer Lösung ausgeführter Titration wurde sie ausserdem noch in konz. Salzsäure ausgekocht⁶⁾. Molybdänhaltige Kaliumbichromatlösungen lieferten jedoch immer zu niedrige Resultate⁷⁾. Wie festgestellt wurde, erwiesen sich die letzteren als übereinstimmend mit den aus den normalen Vanadium- und Molybdänlösungen berechneten Werten. Da der Gehalt an Molybdän auch bei der Trennung von Chrom und Vanadium unentbehrlich ist, wurde die Titration von Chrom (desgleichen die Titerstellung von Stannochlorid) stets in Gegenwart von Molybdän vorgenommen. Der zu prompter Potentialeinstellung nötige Salzsäuregehalt wächst bis zu 50 Vol. % konz. Salzsäure an; ein solcher Gehalt bewirkt noch keine Reduktion der Chromsäure, wie es auch aus den Angaben von M. Bobtelsky⁸⁾ folgt. Die Versuchsbedingungen gestalten sich folgendermaßen:

Die chromsäurehaltige Lösung wird auf 25 *ccm* eingeeengt mit dem gleichen Volum an konz. Salzsäure sowie einem *ccm* einer 1 % Ammonmolybdatlösung versetzt und bei einer Temperatur von 30–35° titriert.

¹⁾ J. M. Kolthoff, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **39**, 209 (1920).

²⁾ W. S. Hendrixson und L. M. Verbeck, Journ. Americ. Chem. Soc. **44**, 2382 (1922); vergl. diese Ztschrft. **65**, 142 (1924/25); O. Tomiček, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 784 (1924); vergl. diese Ztschrft. **68**, 378 (1926).

³⁾ H. H. Willard und Ph. Young, Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 139 (1929).

⁴⁾ C. del Fresno und L. Valdés, Ztschrft. f. anorg. Chem. **183**, 251 (1929).

⁵⁾ a. a. O.

⁶⁾ Erich Müller, a. a. O.

⁷⁾ Ausführliche Zahlenangaben sind in den Roczniki Chemji **10**, Heft VI (1930) zu ersehen.

⁸⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **189**, 214 (1930).

Tabelle 1.

Nr.	Chrom mg		Differenz	Normalität von $\text{SnCl}_2 \sim$	Anmerkungen
	Angewendet	Gefunden	mg		
1	86,65	86,50	— 0,15	0,1 n	
2	17,33	17,25	— 0,08	„	
3	1,73	1,80	+ 0,07	„	
4	8,66	8,60	— 0,06	„	mit Capil.-Elektrode.
5	10,39	10,40	+ 0,01	0,04 n	
6	3,45	3,48	+ 0,03	„	
7	1,38	1,40	+ 0,02	„	„ „ „

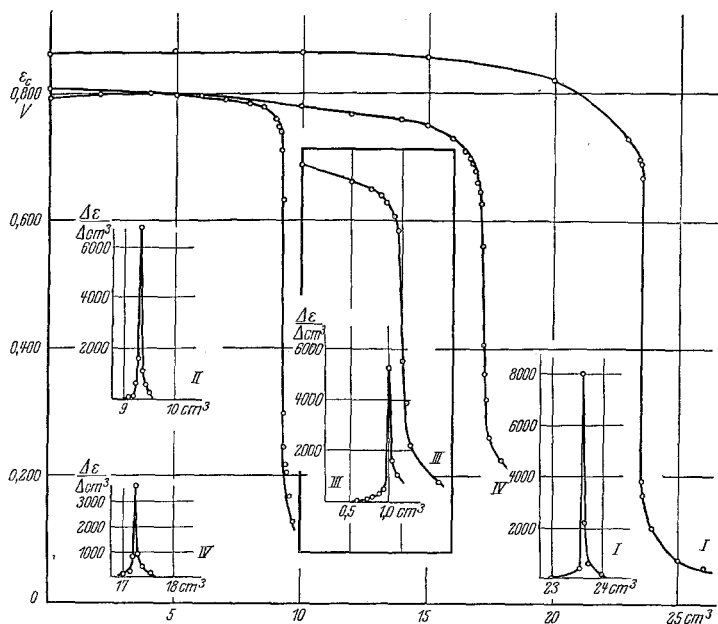


Abb. 3.

Titrationsskurve I entspricht einer nach Erich Müller ausgeführten Titration von 34,59 mg Cr mit $\sim 0,1 \text{ n-SnCl}_2$.

Titrationsskurve II bezieht sich auf Versuch Nr. 2 Tab. 1.

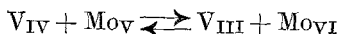
„ III „ „ „ „ 3 „

„ IV „ „ „ „ „ 5 „

Bei einem Verbrauch bis zu 25 *ccm* Titrierflüssigkeit beträgt die Genauigkeit der Bestimmung bei $0,1 \text{ n-SnCl}_2$ -Lösung $\pm 0,09 \text{ mg Cr}$, bei $0,04 \text{ n-SnCl}_2$ -Lösung $\pm 0,04 \text{ mg Cr}$.

Die Bestimmung von Vanadium.

Vanadatlösungen wurden bisher potentiometrisch mittels Ferrosulfat¹⁾ oder Titanochlorid²⁾, Vanadylsalzlösungen mittels Cerosulfat³⁾, Kaliumpermanganat⁴⁾, und in alkalischer Lösung mit Kaliumferrocyanid⁵⁾ titriert. Stannochlorid wurde von T. Waryński und B. Mdivani⁶⁾, bei einer in Anwesenheit von Ammonmolybdat ausgeführter Tüpfelmethode gebraucht. Die Reduktion soll in kalter wie in heisser Lösung angeblich bloss zum Vanadylsalz verlaufen. Diese Angaben können sich nur auf schwach saure Lösungen beziehen, da Stannochlorid in stark sauren und heissen Lösungen, wie es schon aus den Ox.-Red.-Potentialen ersichtlich ist ($V_{IV}/V_{III} = +0,4$ Volt; $Sn_{IV}/Sn_{II} = +0,2$ Volt), Vanadylsalzlösungen bis zur III. Wertigkeitsstufe zu reduzieren vermag. Die Reduktion von V_{IV} zu V_{III} verläuft jedoch sehr langsam. Durch einige Milligramme Molybdän wird sie derartig beschleunigt, dass bei einem Säuregehalt von 50 Vol%, sowie einer Temperatur von 90° ihr Verlauf zur potentiometrischen Analyse sich vollkommen eignet. Diese Erscheinung wurde zur Trennung oben genannter Elemente ausgenutzt. Das Gleichgewicht der folgenden Reaktion ist praktisch von rechts nach links verschoben:



Lösungen des Klasonschen Salzes $[MoCl_5^O](NH_4)_2$ vermögen nämlich Vanadylsalzlösungen nicht zu reduzieren, dagegen oxydieren Molybdate Vanadosalze sofort zu Vanadylverbindungen. Wirkt jedoch noch gleichzeitig Stannochlorid ein, so verschiebt sich das Gleichgewicht von links nach rechts, da sechswertiges Molybdän durch $SnCl_2$ sofort reduziert wird. Die zu befolgenden Titrationsbedingungen sind folgende:

Die 20–50 *ccm* betragende Lösung des Vanadats wird mit einer solchen Menge von konz. Schwefelsäure versetzt, dass ihr Gehalt etwa 40 Vol. % konz. Säure beträgt. Mit 0,1 n- $SnCl_2$ -Lösung wird bei 30°, mit 0,04 n- $SnCl_2$ -Lösung bei 50° titriert.

1) G. L. Kelley und J. B. Conant, a. a. O.

2) O. Tomiček, a. a. O. S. 784; vergl. diese Ztschrft. 68, 378 (1926).

3) N. H. Furman, Journ. Americ. Chem. Soc. 50, 1675 (1928); H. H. Willard und Ph. Young, Ind. Eng. Chem. 20, 972 (1928).

4) Erich Müller und H. Just, Ztschrft. f. anorg. Chem. 125, 155 (1922).

5) C. del Fresno und L. Valdés, Ztschrft. f. anorg. Chem. 183, 251 (1929).

6) Bull. soc. chim. de France [4] 3, 626 (1908); vergl. diese Ztschrft. 51, 244 (1912).

Tabelle 2.

Nr.	Vanadium <i>mg</i>		Differenz <i>mg</i>	Normalität von $\text{SnCl}_2 \sim$	Anmerkungen
	Angewendet	Gefunden			
1	101,50	101,71	+ 0,21	0,1 n	
2	35,55	35,60	+ 0,05	„	
3	5,10	5,31	+ 0,21	„	
4	40,80	40,85	+ 0,05	„	Mit Capil.-Elektrode.
5	20,80	20,83	+ 0,03	0,04 n	
6	4,19	4,24	+ 0,05	„	
7	2,09	2,16	+ 0,07	„	„ „ „

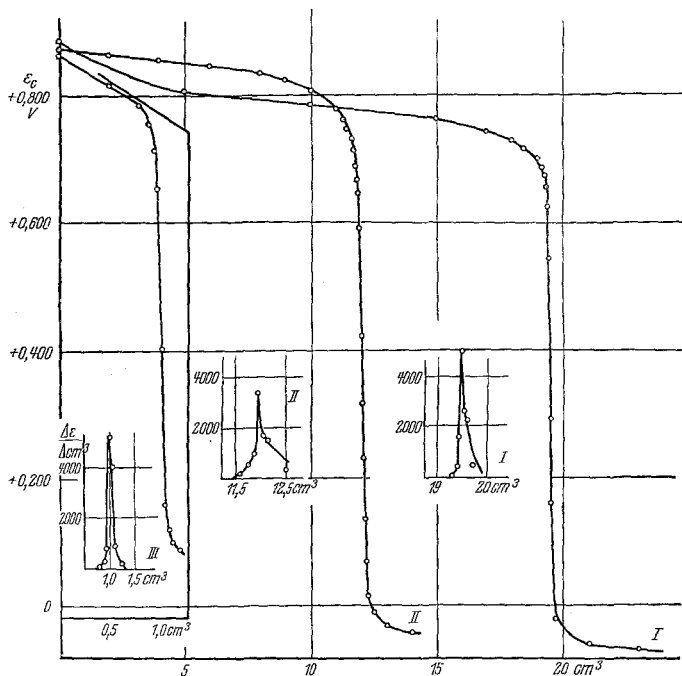


Abb. 4.

Titrationsskurve I bezieht sich auf Versuch Nr. 1 Tab. 2.

„ II „ „ „ „ 5 „
 „ III „ „ „ „ 3 „

Die Genauigkeit der Bestimmungen beläuft sich bei 0,1 n- SnCl_2 auf $\pm 0,30 \text{ mg V}$; bei 0,04 n- SnCl_2 auf $\pm 0,15 \text{ mg V}$.

Die Bestimmung von Molybdän.

Zur potentiometrischen Bestimmung der schwach oxydierend wirkenden Molybdate wurden bisher Chromchlorür¹⁾ und Titanochloridlösungen²⁾ benutzt. Oxydimetrisch kann man Molybdän nach vorhergehender Reduktion mit Zink durch Titration mittels Kaliumpermanganatlösungen³⁾ bestimmen. Stannochlorid wurde nur zur qualitativen Analyse gebraucht. Die hierauf bezüglichen Angaben⁴⁾, dass die Reduktion bis zur IV. Wertigkeitsstufe verläuft, stehen im Widerspruch mit dem Potentialgang, welcher nur einen, der Reduktion von Mo_{VI} zu Mo_{V} , entsprechenden Potentialsprung anzeigt. Die Titrationsen müssen wegen der Hydrolyse der Molybdänylsalze und damit verbundener schlechter Potentialeinstellung in stark saurer Lösung ausgeführt werden. Ein Gehalt von etwa 0,05 g Mohrschen Salzes wirkt auf die Potentialeinstellung sehr günstig ein. Sämtliche Titrationsen wurden deshalb in seiner Gegenwart ausgeführt. Die Versuchsbedingungen gestalten sich wie folgt:

Ein Anfangsvolum von 50–100 ccm mit einem Gehalt von 50 Vol. % konz. Salzsäure. Zusatz von 0,05–0,10 g Mohrschen Salzes ist zu empfehlen. Temperatur 20–35°.

Tabelle 3.

Nr.	Molybdän mg		Differenz mg	Normalität von $\text{SnCl}_2 \sim$	Anmerkungen.
	Angewendet	Gefunden			
1	143,23	142,94	– 0,29	0,1 n	Mit Capil.-Elektrode.
2	4,80	4,90	+ 0,10	„	
3	19,20	19,20	—	„	
4	3,84	3,94	+ 0,10	0,04 n	
5	30,72	30,83	+ 0,11	„	
6	7,60	7,73	+ 0,13	„	

Die Genauigkeit der Methode beträgt bei Benutzung von 0,1 n SnCl_2 -Lösung $\pm 0,48 \text{ mg Mo}$, bei 0,04 n SnCl_2 -Lösung $\pm 0,19 \text{ mg Mo}$.

¹⁾ H. Brintzinger und F. Oschatz, Ztschrft. f. anorg. Chem. **165**, 221 (1927); vergl. diese Ztschrft. **75**, 415 (1928); H. Brintzinger und W. Schieferdecker, diese Ztschrft. **78**, 110 (1929).

²⁾ H. H. Willard und F. Fenwick, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**, 928 (1923); vergl. diese Ztschrft. **75**, 415 (1928).

³⁾ G. G. Reissaus, Metall u. Erz **21**, 118 (1924); vergl. diese Ztschrft. **66**, 50 (1925); Erich Müller, Ztschrft. f. Elektrochem. **33**, 182 (1927); vergl. diese Ztschrft. **75**, 413 (1928).

⁴⁾ G. Denigès, Bull. soc. pharm. Bordeaux **65**, 107 (1927).

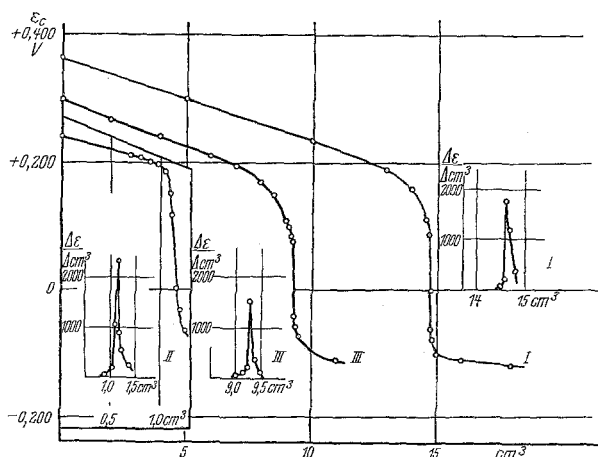


Abb. 5.

Titrationkurve I bezieht sich auf Versuch Nr. 1 Tab. 3.

„ II „ „ „ „ 4 „
 „ III „ „ „ „ „ 5 „

Die Trennung von Chrom und Molybdän.

Bei der potentiometrischen Verfolgung der stannometrischen Reduktion von Chrom- und Molybdänsäure enthaltenden Lösungen, erhält man zwei scharfe Potentialsprünge, die die Beendigung der Reduktion von Cr_{VI} zu Cr_{III} , sowie von Mo_{VI} zu Mo_{V} anzeigen. Nachstehende Versuchsbedingungen müssen eingehalten werden:

Die 50—100 *ccm* betragende Lösung mit einem Salzsäuregehalt von etwa 50 Vol. % wird zum ersten Potentialsprung titriert; dann gibt man 0,05 *g* Mohrschen Salzes hinzu und titriert weiter bis zum zweiten Potentialsprung, bei welchem der Säuregehalt nicht merklich unter 50 Vol. % fallen darf, was durch eine eventuelle erneute Säurezugabe erreicht wird.

Tabelle 4.

Nr.	Chrom <i>mg</i>		Differenz <i>mg</i>	Molybdän <i>mg</i>		Differenz <i>mg</i>	Normalität von $\text{SnCl}_2 \sim$	Anmerkungen
	Ange- wendet	Ge- funden		Ange- wendet	Ge- funden			
1	25,95	25,93	− 0,02	4,80	5,28	+ 0,48	0,1 n	mit Capil.-Elektrode
2	8,66	8,58	− 0,08	96,00	96,38	+ 0,38	„	
3	3,46	3,48	+ 0,02	57,40	57,20	− 0,20	„	
4	6,91	6,94	+ 0,03	7,68	7,79	+ 0,11	0,04 n	
5	8,25	8,21	− 0,04	30,64	30,60	− 0,04	„	
6	0,69	0,68	− 0,01	45,93	46,19	+ 0,26	„	

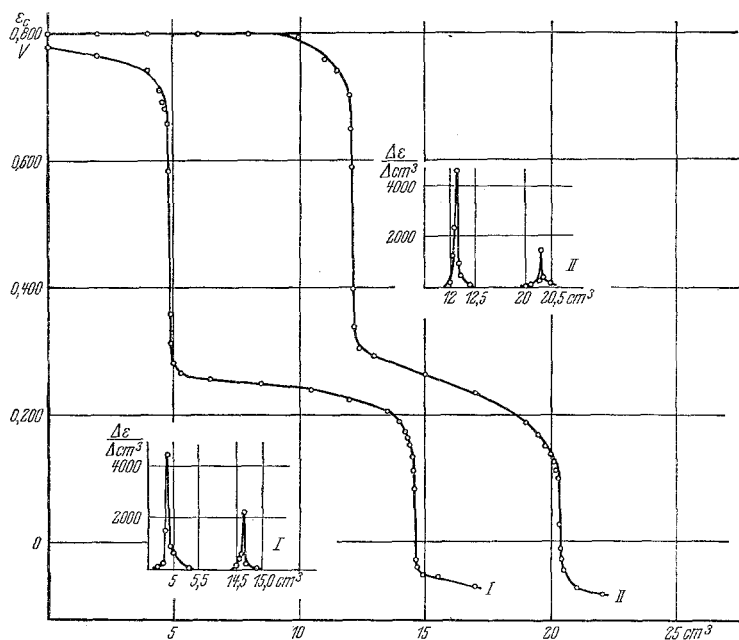


Abb. 6.

Titrationsskurve I bezieht sich auf Versuch Nr. 2 Tab. 4.

„ II „ „ „ „ „ 5 „

Die Bestimmung von Chrom erfolgt mit derselben Genauigkeit wie des einzelnen Elementes; der maximale Fehler bei Molybdän beträgt bei 0,1 n-SnCl₂-Lösung $\pm 0,50 \text{ mg Mo}$, bei 0,04 n-SnCl₂-Lösung $\pm 0,35 \text{ mg Mo}$.

Die Trennung von Vanadium und Molybdän.

Die Bestimmung dieser Elemente nebeneinander wird durch die auf Seite 49 besprochenen Tatsachen ermöglicht. Die Trennung gelingt bei Einhaltung nachstehender Versuchsbedingungen:

Man titriert die Lösung (Volum 50–100 ccm) bei einem Gehalt von 35–40 Vol. % konz. Schwefelsäure bei 30–40° bis zum Erreichen des ersten Potentialsprunges ($V_V \rightarrow V_{IV}$). Darauf setzt man, wenn nötig, so viel konz. Schwefelsäure hinzu, dass die Lösung beim zweiten Potentialsprung ($V_{IV} \rightarrow V_{III} + Mo_{VI} \rightarrow Mo_V$ noch 35–40 Vol. % konz. Säure enthält, und titriert bei 90–100° weiter.

Der Verlauf der Titrationskurven ist den in Abb. 7 dargestellten sehr ähnlich.

Die Bestimmung erfolgt bei 0,1 n-SnCl₂-Lösung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,50 \text{ mg V}$ und $\pm 0,90 \text{ mg Mo}$; bei 0,04 n-SnCl₂-Lösung beträgt dies $\pm 0,20 \text{ mg V}$ und $\pm 0,50 \text{ mg Mo}$.

Tabelle 5.

Nr.	Vanadium <i>mg</i>		Differenz <i>mg</i>	Molybdän <i>mg</i>		Differenz <i>mg</i>	Normalität von $\text{SnCl}_2 \sim$
	Ange- wendet	Ge- funden		Ange- wendet	Ge- funden		
1	59,67	59,72	+ 0,05	95,81	96,29	+ 0,48	0,1 n
2	49,90	50,05	+ 0,15	4,80	5,28	+ 0,48	„
3	39,77	39,77	—	19,20	19,58	+ 0,38	„
4	41,69	41,78	+ 0,09	7,68	7,80	+ 0,12	0,04 n
5	20,65	20,82	+ 0,17	1,92	2,11	+ 0,19	„
6	10,45	10,34	— 0,11	11,63	11,71	+ 0,08	„

Die Trennung von Chrom und Vanadium.

Die zur potentiometrischen Trennung dieser Elemente vorgeschlagenen Methoden sind sehr zahlreich. Man unterscheidet unter ihnen grundsätzlich drei Verfahren: 1. Die Chromsäure wird mittels arseniger Säure unter Mitwirkung einer induzierten Reaktion reduziert, worauf das Vanadat mit Ferrosulfat titriert wird¹⁾. 2. Man bestimmt die Summe von Vanadium und Chrom mit Ferrosulfat und oxydiert das entstandene Vanadyl-Ion mit Kaliumpermanganat²⁾ oder Cerosulfat³⁾. 3. Man bestimmt wie unter 2. angegeben die Summe von Chrom und Vanadium, oxydiert dann selektiv das Vanadylsalz mittels Salpetersäure⁴⁾ oder Kaliumbromat⁵⁾ und titriert das Vanadat mit Ferrosulfat. 4. Man wendet genügend starke Reduktionsmittel wie z. B. Chromchlorür⁶⁾ oder Titanochlorid⁷⁾ an, die den zur Berechnung nötigen zweiten Potentialsprung ($\text{V}_{\text{IV}} \rightarrow \text{V}_{\text{III}}$) liefern. Die Anwendung der Stannochloridlösung ähnelt den letzteren. Der erste Potentialsprung tritt bei der Reduktion von Cr_{VI} zu Cr_{III} sowie V_{V} zu V_{IV} ein. Den zweiten erhält man beim Übergang von V_{IV} zu V_{III} und Mo_{VI} zu Mo_{V} . Die Menge des zugegebenen Molybdats muss deshalb genau bekannt sein. Man verfährt wie folgt:

¹⁾ E. Zintl und Ph. Zaimis, Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 543 (1928); R. Lang und J. Zwerina, Ztschrft. f. Elektrochem. **34**, 364 (1928).

²⁾ J. M. Kolthoff und O. Tomiček, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 447 (1924); vergl. diese Ztschrft. **69**, 165 (1926).

³⁾ N. H. Furman, a. a. O.; H. H. Willard und Ph. Young, a. a. O.

⁴⁾ G. L. Kelley, J. A. Wiley, R. T. Bohn und W. C. Wright, Journ. Ind. Eng. Chem. **11**, 632 (1919); vergl. diese Ztschrft. **61**, 249 (1922).

⁵⁾ H. H. Willard und Ph. Young, a. a. O. S. 974 (1928).

⁶⁾ E. Zintl und Ph. Zaimis, Ztschrft f. angew. Chem. **40**, 1286 (1927); vergl. diese Ztschrft. **76**, 55 (1929).

⁷⁾ H. H. Willard und F. Fenwick, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**, 84 (1923); O. Tomiček, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 808 (1924); vergl. diese Ztschrft. **68**, 378 (1926).

Die 25—50 *ccm* betragende Lösung wird mit dem gleichen Volum an Schwefelsäure [1:1, frei von reduzierend auf Chromsäure einwirkenden Substanzen¹⁾] versetzt, dann wird 1 *ccm* einer im 1 *l* Wasser 8,82 *g* Ammonmolybdat (aus schwach ammoniakalischem Wasser umzukristallisieren) enthaltender Lösung zugesetzt. Man titriert bei 10—18° bis zum ersten Potentialsprung, setzt so viel konz. Schwefelsäure hinzu, dass ihr Gehalt beim zweiten Potentialsprung noch 35—40 Vol.-% konz. Säure beträgt und titriert nach der gewöhnlichen Zugabe des Mohrschen Salzes, bei 90—100° weiter. Der Gehalt (*m*) in *mg* an Chrom und Vanadium berechnet sich folgendermaßen:

$$m(\text{Cr}) = M \left(a - b + \frac{0,05}{M} \right) 17,33$$

$$m(\text{V}) = M \left(b - \frac{0,05}{M} \right) 51$$

a entspricht der zum ersten Potentialsprung, *b* der zwischen dem ersten und zweiten Potentialsprung verbrauchten Menge von Kubikzentimetern einer Stannochloridlösung von der Normalität *M*. Die Ziffern 0,05, 17,33 und 51 wurden aus den Äquivalentgewichten von Molybdän, Chrom und Vanadium errechnet.

Tabelle 6.

Nr.	Chrom <i>mg</i>		Differenz <i>mg</i>	Vanadium <i>mg</i>		Differenz <i>mg</i>	Normalität von SnCl ₂ ~
	Ange- wendet	Ge- funden		Ange- wendet	Ge- funden		
1	51,96	51,88	— 0,08	10,20	9,85	— 0,35	0,1 n
2	43,15	43,22	+ 0,07	2,55	2,70	+ 0,15	„
3	8,66	8,75	+ 0,09	49,90	49,70	— 0,20	„
4	13,83	13,73	— 0,10	2,09	2,29	+ 0,20	0,04 n
5	5,53	5,50	— 0,03	10,41	10,43	+ 0,02	„
6	1,28	1,19	— 0,09	31,36	31,45	+ 0,09	„

Der Verlauf der Titrationskurven ist mit den in Abb. 7 (S. 58) dargestellten identisch.

Die Genauigkeit der Bestimmung beläuft sich bei Benutzung von 0,1 n-SnCl₂-Lösung auf $\pm 0,20$ *mg* Cr und $\pm 0,50$ *mg* V; bei Benutzung von 0,04 n-SnCl₂-Lösung auf $\pm 0,15$ *mg* Cr und $\pm 0,40$ *mg* V.

¹⁾ Eine diesen Forderungen entsprechende Säure erhält man, indem man handelsübliche Schwefelsäure mit dem gleichen Volum Wasser vermischt und unter Zugabe einer kleinen Menge von Kaliumpermanganat einige Minuten sieden lässt. Der Überschuss an KMnO₄ wird durch etwas H₂O₂ und erneutes Sieden zerstört. Die Anwesenheit kleiner Mengen des Manganosalzes übt auf die Titrationsen keinen Einfluss aus.

Die Trennung von Chrom, Vanadium und Molybdän.

Zur Bestimmung und Trennung dieser nebeneinander öfters vorgefundenen Elemente genügen die zwei bisher besprochenen Potentialsprünge nicht mehr. Zur Ausführung dieser Trennung erschiene es das Gegebene, potentiometrisch die selektive Autoxydation des Vanadylsalzes mit Kaliumpermanganat¹⁾ oder Cerosulfat²⁾ zu verfolgen. Ersteres liefert jedoch einen unbedeutsamen Potentialsprung³⁾. Mit Cerosulfat ausgeführten Proben bestätigten die Angaben von H. H. Willard und Ph. Young⁴⁾, dass in salzsäurehaltiger Lösung die Oxydation nicht quantitativ verläuft. Aus den weiteren hierfür vorgeschlagenen Methoden⁵⁾ wurde ein Verfahren⁶⁾ der oben genannten Autoren gewählt. Es beruht auf der Oxydation von Vanadylsalzlösungen mit Kaliumbromat in Gegenwart von Ammoniumsulfat. Das letztere befördert nur den Zerfall in Brom des im Überschuss angewandten Oxydationsmittels. Diese Methode wurde dem Analysengang angepasst und sie ermöglichte mittels einer einzigen Titrierflüssigkeit, der Stannochloridlösung, die potentiometrische Bestimmung und Trennung von Chrom, Vanadium und Molybdän.

Man folgt zuerst genau den auf S. 55 besprochenen Angaben über die Trennung von Chrom und Vanadium. Die austitrierte Lösung wird nach Abkühlung in einen Maßkolben von 100 oder 200 *ccm* Inhalt übergeführt. 50 resp. 100 *ccm* werden abpipettiert und in einen Erlenmeyerkolben mit 20 *ccm* einer Lösung von 250 *g* $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in 1 *l* Wasser und mit 50 *ccm* einer 2 *g* KBrO_3 (frei von KClO_3) enthaltenden Lösung versetzt. Darauf gibt man soviel Wasser hinzu, dass ein endgültiges Volum von mindestens 60 *ccm* für jede 5 *ccm* enthaltener konz. Schwefelsäure, resultiert.

Man erhitzt während 10—15 Minuten bis auf 60°, leitet Kohlendioxyd in die Lösung und erhitzt 5 Minuten lang zum Sieden, um das ausgeschiedene Brom zu vertreiben. Die auf 40—50° abgekühlte Lösung wird mit 25 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt, bei 60° wird das gebildete Vanadat potentiometrisch mit Stannochlorid titriert. Falls 0,04 *n*- SnCl_2 -Lösung benutzt wurde, muss man eine Korrektur ihres Titers einführen. Man titriert 10 *ccm* 0,04 *n*- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

¹⁾ J. M. Kolthoff und O. Tomiček, a. a. O.; vergl. diese Ztschrft. **69**, 165 (1926).

²⁾ N. H. Furman sowie H. H. Willard und Ph. Young, a. a. O.

³⁾ E. Zintl und Ph. Zaimis, a. a. O.

⁴⁾ a. a. O.

⁵⁾ S. 54.

⁶⁾ Ind. Eng. Chem. **20**, 764 (1928).

in einem Volum von 200 *ccm* bei Einhaltung der gewöhnlichen Versuchsbedingungen (50 Vol. % konz. Salzsäure und Molybdatzugabe). Wurde 0,1 n-SnCl₂-Lösung gebraucht, so ist eine Korrektur nur in dem Fall nötig, dass infolge eines geringen Vanadiumgehalts, der Verbrauch an SnCl₂ kleiner als 5 *ccm* war. In diesem Fall titriert man, wie gewöhnlich, 5 *ccm* 0,1 n-K₂Cr₂O₇-Lösung.

Der Gehalt (*m*) in *mg* an Chrom, Vanadium und Molybdän berechnet sich folgendermaßen:

$$m_{(\text{Cr})} = M \left(a - \frac{2cM'}{M} \right) \cdot 17,33$$

$$m_{(\text{V})} = 102 M' c$$

$$m_{(\text{Mo})} = M \left(b - \frac{2cM'}{M} \right) \cdot 96$$

c entspricht den Kubikzentimetern SnCl₂, die bei der Titration des zum Vanadat oxydierten Vanadiums, *M'* ist der in einigen Fällen neu bestimmte Titer der Stannochloridlösung. Die anderen Bezeichnungen sind dieselben wie auf S. 55 angegeben.

Die Genauigkeit der Bestimmung von Chrom und Vanadium entspricht den bei ihrer Trennung angegebenen Fehlergrenzen. Die Bestimmung von Molybdän ist infolge seines grösseren Atomgewichts mit einem grösseren Fehler behaftet.

Tabelle 7.

Nr.	Chrom <i>mg</i>		Diffe- renz <i>mg</i>	Vanadium <i>mg</i>		Diffe- renz <i>mg</i>	Molybdän <i>mg</i>		Diffe- renz <i>mg</i>	Normalität von SnCl ₂ ~
	Ange- wendet	Ge- funden		Ange- wendet	Ge- funden		Ange- wendet	Ge- funden		
1	34,56	34,49	— 0,07	50,49	50,19	— 0,30	47,04	48,02	+ 0,98	0,1 n
2	3,46	3,38	— 0,08	101,80	101,70	— 0,10	95,43	96,48	+ 1,05	„
3	44,98	44,94	— 0,04	30,60	30,40	— 0,20	4,80	5,56	+ 0,76	„
4	25,94	25,60	— 0,34	20,40	20,20	— 0,20	191,40	192,20	+ 0,80	„
5	34,64	34,30	— 0,34	10,20	9,70	— 0,50	76,23	77,18	+ 0,95	„
6	17,30	17,21	— 0,09	20,86	20,98	+ 0,12	19,12	19,26	+ 0,14	0,04 n
7	10,37	10,26	— 0,11	12,24	12,34	+ 0,10	3,84	3,80	— 0,04	„
8	1,38	1,33	— 0,05	41,81	41,65	— 0,16	38,24	37,69	— 0,55	„
9	6,92	6,88	— 0,04	10,45	10,35	— 0,10	95,70	96,03	+ 0,33	„
10	20,75	20,64	— 0,11	4,18	4,38	+ 0,20	57,38	57,92	+ 0,54	„

Der Aufschluss von Stahl ist in der Weise zu führen, dass man endgültig eine von Wolfram und anderen Schwermetallen freie, Chrom-, Vanadiu- und Molybdänsäure enthaltende Lösung erhält. Die hier weiter unten beschriebene Methode stellt eine Kombination zweier zu ähnlichen Zwecken benutzten Verfahren dar¹⁾.

Die entsprechend grosse Stahlprobe erwärmt man in einem 400—600 *ccm* fassenden Becherglas mit Salzsäure. (30 *ccm* konz. HCl + 10 *ccm* H₂O) bis zum Ausscheiden des Wolframs als schwarzes Pulver. Zu der heissen Lösung setzt man langsam 8 *ccm* HNO₃ (D 1,40) hinzu und erhitzt zum Sieden bis im Niederschlag die schwarzen Flecken der unzersetzten Carbide verschwinden, evtl. unter erneuter Zugabe von 10 *ccm* konz. HCl und 3 *ccm* HNO₃. Die bis zu einem Volum von 20 *ccm* abgedampfte Lösung wird mit heissem Wasser bis auf etwa 60 *ccm* verdünnt. Nach Absitzen des Niederschlages wird von der Wolframsäure durch ein gehärtetes Filter abgesaugt und mit 2%iger HCl nachgewaschen. Das Filtrat verdampft man auf einem Wasserbade möglichst weit und bringt den Rückstand von Sirupkonsistenz in einen eisernen Tiegel, der 2—3 *g* granuliertes NaOH enthält. Die Reaktion verläuft infolge des auf dem Ätznatron ausgebildeten Hydroxydüberzugs sehr gelind. Den Rest bringt man mittels möglichst kleiner Mengen von Salzsäure und Wasser in den Tiegel. Der Tiegelinhalt wird im Wasserbade abgedampft, im Trockenschranke getrocknet und dann schwach ausgeglüht, um evtl. noch anwesende Nitrate zu zerlegen.

Der Rückstand wird mit ungefähr 10 *g* Natriumsuperoxyd vermischt und geschmolzen²⁾. Den mit Wasser abgekühlten Tiegel erwärmt man mit 2 n-Natronlauge und laugt die Schmelze aus. Um die gebildeten Ferrate und Manganate zu zerstören setzt man einige Kubikzentimeter 3%iges H₂O₂ hinzu und erhitzt 10 Minuten lang zum Sieden. Die Hydroxyde werden auf einer Jenaer Glasnutsche (< 7) abfiltriert und mit warmer 2 n-Natronlauge nachgewaschen; in dieser Weise ausgeschiedene Hydroxyde filtrieren sich sehr schnell und zeichnen sich durch geringe Adsorptionsfähigkeit aus³⁾.

Das Filtrat wird bis zu einem Volum von 80—90 *ccm* abgedampft, mit Schwefelsäure (1:1)⁴⁾ neutralisiert (10—15 *ccm*), mit einem gleichen

¹⁾ G. E. F. Lundell, J. I. Hoffman und H. A. Bright, Journ. Ind. Eng. Chem. **15**, 1064 (1923); H. H. Willard und Ph. Young, *ibid.* **20**, 764, 769, 972 (1928); E. Zintl und Ph. Zaimis, a. a. O.

²⁾ Enthält der Stahl kein Wolfram, so fallen die bisher beschriebenen Operationen weg. Man verschmelzt dann eine Probe direkt mit der fünf- bis zehnfachen Gewichtsmenge von Natriumsuperoxyd und verfährt weiter wie unten angegeben.

³⁾ E. Zintl und Ph. Zaimis, a. a. O.

⁴⁾ Siehe die Anmerkung auf S. 55.

Volum dieser Säure versetzt, in einen Maßkolben von 200 *ccm* Inhalt übergeführt und mit 25 Vol. % Schwefelsäure¹⁾ bis zur Marke aufgefüllt. Zur Titration werden 50 oder 100 *ccm* abpipettiert und weiter wie auf S. 53 oder S. 55 angegeben fortgeschritten.

Zur Berechnung gebraucht man nachstehende Formeln:

$$\% \text{ Cr} = \frac{M \left(b - \frac{2cM'}{M} \right) 346,6}{m \cdot i}$$

$$\% \text{ V} = \frac{2040 \cdot M'c}{m \cdot i}$$

$$\% \text{ Mo} = \frac{M \left(a - \frac{2cM'}{M} \right) 1920}{m \cdot i}$$

m entspricht der Einwage in Gramm,

i entspricht dem zur Titration entnommenen Flüssigkeitsvolum.

Weitere Angaben wie auf S. 57.

Die Resultate zweier wolframhaltiger nach diesem Verfahren ausgeführten Stahlanalysen gibt Tab. 8 wieder.

Tabelle 8.

	Einwage <i>g</i>	Entnommenes Flüssigkeitsvolum	~ 0,05 n-SnCl ₂					
			Cr Ge- funden	Cr Ange- geben	V Ge- funden	V Ange- geben	Mo Ge- funden	Mo Ange- geben
I	2,000	100 <i>ccm</i>	3,53 %		1,29 %		—	
		100 „	3,52 „	3,54 %	1,26 „	1,20 %	—	—
II	2,000	100 „	4,24 „		1,79 „		2,72 %	
		100 „	4,26 „	4,28 „	1,83 „	1,90 „	2,64 „	2,64 %

Zusammenfassung.

1. Es wurden Stannochloridlösungen, als ein leicht erhältliches, in der Handhabung bequemes und genügend starkes Reduktionsmittel für die potentiometrische Bestimmung von Chrom, Vanadium und Molybdän benutzt.

2. Bei der potentiometrischen Reduktion der Chrom-, Vanadium- oder Molybdänsäure, erhält man scharfe Potentialsprünge, die dem Reaktionsverlauf $\text{Cr}_{\text{VI}} \rightarrow \text{Cr}_{\text{III}}$, $\text{V}_{\text{V}} \rightarrow \text{V}_{\text{IV}}$ oder $\text{Mo}_{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}_{\text{V}}$ entsprechen.

¹⁾ s. die Anmerkung auf S. 55.

3. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chrom und Molybdän erhält man zwei nacheinander folgende Potentialsprünge: $\text{Cr}_{\text{VI}} \longrightarrow \text{Cr}_{\text{III}}$ sowie $\text{Mo} \longrightarrow \text{Mo}_{\text{V}}$.

4. Die Trennung von Vanadium und Molybdän wird durch das Auftreten von zwei Potentialsprüngen ermöglicht: der erste entspricht der Reduktion von V_{V} zu V_{IV} ; der zweite der Reduktion von V_{IV} zu V_{III} und Mo_{VI} zu Mo_{V} . Es wurde festgestellt, dass bei Abwesenheit von Molybdän infolge der langsam verlaufenden Reduktion von V_{IV} zu V_{III} , der zweite Potentialsprung sich nicht einstellt. Molybdän übt hier einen katalytischen Einfluss aus. Der Mechanismus dieser Katalyse wurde näher aufgeklärt.

5. Auf diesen Umstand sich stützend wurde eine Methode zur Trennung von Chrom und Vanadium in Anwesenheit bekannter Mengen von Molybdän ausgearbeitet.

6. Die Trennung aller drei Elemente wird erreicht, indem man zuerst die Lösung bis zum Überschreiten beider Potentialsprünge titriert: I. $\text{Cr}_{\text{VI}} \longrightarrow \text{Cr}_{\text{III}} + \text{V}_{\text{V}} \longrightarrow \text{V}_{\text{IV}}$. II. $\text{V}_{\text{IV}} \longrightarrow \text{V}_{\text{III}} + \text{Mo}_{\text{VI}} \longrightarrow \text{Mo}_{\text{V}}$. Die reduzierte Lösung wird dann mit einem Überschuss an Kaliumbromat oxydiert und das entstandene Vanadat nach Vertreiben des Broms mit Stannochloridlösung titriert. Auf diesem Wege erhält man den zur Berechnung nötigen dritten Potentialsprung: III. $\text{V}_{\text{V}} \longrightarrow \text{V}_{\text{IV}}$.

7. Der Aufschluss von Stahlproben wurde zweckmäßig modifiziert so, dass Chrom, Vanadium und Molybdän mittels Stannochloridlösungen auf die beschriebene Weise potentiometrisch bestimmt werden können.

8. Das in dieser Abhandlung dargestellte Verfahren zeichnet sich durch hohe Genauigkeit aus. Es stellt eine einzige und schnelle, potentiometrische Methode der Bestimmung und Trennung der genannten Elemente dar und eignet sich deshalb vorzüglich für die technische Analyse.

Herrn Prof. W. F. Jakób bin ich für seine mir erteilten Ratschläge zum aufrichtigen Dank verpflichtet.

Lwów (Lemberg).

Institut f. anorg. Chemie.
Technische Hochschule.