

Literatur

¹ HAY, A.: Handbuch d. Photographie V, S. 4ff. — ² MILAZZO, G.: Elektrochemie, S. 182. Wien: Springer 1952. — ³ TREADWELL, W. D.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, S. 612. Leipzig u. Wien: Deuticke 1927.

Dr. ACHIM SCHULZE, ADOX-Fotowerke, Werk Neu-Isenburg

Aus dem chemischen Laboratorium der Versuchsanstalt der Metallwerke Plansee
Ges. m. b. H., Reutte/Tirol

Zur indirekten maßanalytischen Bestimmung des Molybdäns mit Äthylendiamintetraessigsäure

Von

E. LASSNER und H. SCHLESINGER

(Eingegangen am 18. Juni 1957)

Bei dem Versuch, das von A. DE SOUSA³ entwickelte Verfahren zur indirekten titrimetrischen Bestimmung des Molybdäns mit Äthylendiamintetraacetat als Betriebsmethode einzuführen, ergaben sich einige Schwierigkeiten. Es wurde deshalb versucht, diese zu beseitigen und das Verfahren zu vereinfachen.

Die Methode von DE SOUSA arbeitet im Prinzip folgendermaßen: Das Molybdän wird bei pH 8—9 mit Calciumchloridlösung als Calciummolybdat gefällt, durch Filtration abgetrennt, der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und die Lösung zur Trockene eingedampft. Durch Erhitzen des Rückstandes auf dem Sandbad führt man die Molybdänsäure in eine unlösliche Form über. Danach nimmt man das abgeschiedene Calciumchlorid mit Wasser auf und bestimmt das Calcium maßanalytisch mit ÄDTA unter Verwendung von Murexid als Indicator, wobei ein g-Atom Calcium einem Mol Molybdän entspricht.

Bei eingehender praktischer Überprüfung dieser Arbeitsvorschrift ist festgestellt worden, daß die Fällung von Molybdat mit gesättigter Calciumchloridlösung unzuweckmäßig ist, da die Anwesenheit eines so großen Überschusses an Calciumionen eine starke Verunreinigung des Niederschlages (Einschluß von Calcium) zur Folge hat und außerdem die Auswaschdauer unnötig verlängert. Der quantitative Verlauf der Fällung in der Hitze ist schon bei 5—10fachem Überschuß an Calciumion gewährleistet.

Ein zweimaliges Waschen des Niederschlages mit calciumchloridhaltigem Wasser, wie in obengenannter Arbeit vorgeschrieben, ist nicht

notwendig, da man anschließend gezwungen ist, den Niederschlag vollständig calciumfrei zu waschen.

Hat man die alkalische Molybdatlösung über einen Alkalicarbonataufschluß hergestellt, wie es im Verlauf einer Analyse meist der Fall ist, säuert man die Lösung vor der Fällung an und erhitzt zum Sieden, um das Kohlendioxyd zu vertreiben. Bei Unterlassung dieser Maßnahme werden durch das Calciumsalz erhebliche Mengen Calciumcarbonat ausgefällt, was zu Überwerten führt.

Zum Zweck der besseren Indication des Titrationsendpunktes verwendet man vorteilhaft ein Substitutionsverfahren¹ (Magnesiumkomplexonat-Eriochromschwarz T), da die Erkennung des Murexid-Umschlages viel Übung erfordert und bei weitem nicht so genau ist, wie der Eriochromschwarz T-Umschlag².

Weiterhin ist festzustellen, daß sich Calcium in Gegenwart von Molybdat in der Kälte quantitativ komplexometrisch bestimmen läßt, denn eine Niederschlagsbildung tritt erst bei erhöhter Temperatur ein. Der Calciummolybdatsniederschlag ist in der Siedehitze in überschüssigem ÄDTA vollständig löslich. Die Löslichkeit bei Zimmertemperatur ist gering.

Daher ist es möglich, den Molybdängehalt einer Lösung zu bestimmen, indem man das Molybdän als Calciummolybdat fällt, den gut ausgewaschenen Niederschlag mit Salzsäure in Lösung bringt und anschließend in der auf pH 10 gepufferten Lösung das Calcium mit ÄDTA titriert. Das zeitraubende Eindampfen der salzsauren Lösung des Calciummolybdatsniederschlages und die Abtrennung der Molybdänsäure sind dadurch umgangen.

Eine weitere Vereinfachung des Arbeitsvorganges wird auf folgende Art erreicht. Man setzt der Flüssigkeit nach der Fällung des Calciummolybdats etwas Kaliumcyanid zu, um Schwermetallspuren zu maskieren und damit eine etwaige Blockierung des Indicators auszuschalten. Das überschüssige, in Lösung befindliche Calcium bindet man durch Zugabe von ÄDTA, wobei Eriochromschwarz T in Verbindung mit Magnesiumkomplexonat als Indicator dient. Der Niederschlag löst sich durch Zusatz eines gemessenen Überschusses an ÄDTA-Maßlösung in der Hitze und das überschüssige ÄDTA wird mit gestellter Magnesiumlösung zurücktitriert. Die verbrauchte ÄDTA-Menge ergibt die dem Molybdat entsprechende Menge Calcium.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate zeigen eine befriedigende Reproduzierbarkeit. Die Dauer für eine Bestimmung beträgt etwa 20 min.

Störende Elemente, wie Kupfer, Nickel, Kobalt und Quecksilber werden durch den erwähnten Kaliumcyanidzusatz maskiert. Eisen scheidet sich bereits beim Lösen der Sodaschmelze in Wasser ab und kann leicht durch Filtration entfernt werden. Aluminium fällt beim Ammoniakalisch-

machen der Lösung als Hydroxyd aus und wird zweckmäßig vor der Calciumchloridfällung abfiltriert. Wolfram stört in jedem Fall. An der Ausarbeitung eines Verfahrens zur Bestimmung von Molybdän und Wolfram nebeneinander unter ähnlichen Bedingungen wird derzeit gearbeitet.

Lösungen und Reagentien

20%ige Calciumchloridlösung.

Pufferlösung p_H 10: 54 g Ammoniumchlorid und 350 ml Ammoniak (25%ig) werden mit Wasser zu einem Liter aufgefüllt.

Festes Kaliumcyanid.

Eriochromschwarz T: Man verwendet eine feste Verreibung mit Natriumchlorid im Verhältnis 1 : 100.

Festes Magnesiumkomplexonat.

Etwa 0,5 m ÄDTA-Lösung: 146 g Äthylendiamintetraessigsäure werden unter Zugabe von 20 g Natriumhydroxyd (100%ig) gelöst und auf 1 l aufgefüllt.

0,1 m ÄDTA-Lösung: Man löst 37,22 g Dinatriumsalz-Dihydrat der Äthylendiamintetraessigsäure in Wasser und füllt auf 1 l auf.

0,1 m Magnesiumlösung: Man löst eine entsprechende Menge Magnesiumsalz in Wasser und füllt auf 1 l auf. Den genauen Titer der Lösung ermittelt man durch Titration mit der 0,1 m ÄDTA-Lösung.

Molybdatlösung: Eine Lösung von Molybdäntrioxyd p. a. in Natronlauge wird mit Wasser entsprechend verdünnt.

Arbeitsvorschrift

Die alkalische Molybdatlösung wird mit Salzsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt. Durch Zugabe von Ammoniak wird auf p_H 10 eingestellt und mit 5 ml 20%iger Calciumchloridlösung in der Siedehitze gefällt. Diese Menge des Fällungsmittels genügt für Molybdänmengen bis zu 250 mg. Nach kräftigem Aufkochen kühlt man ab, setzt 30 ml Pufferlösung und je 1 Spatelspitze Kaliumcyanid, Magnesiumkomplexonat und Eriochromschwarz T zu. Nun titriert man mit einer etwa 0,5 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Rot nach Blau, bringt mit Magnesiumlösung auf gerade Rot und mit 0,1 m ÄDTA-Lösung wiederum auf Blau. Nach Zugabe eines gemessenen Überschusses an 0,1 m ÄDTA-Lösung (für die oben angegebenen Molybdänmengen etwa 25–30 ml) löst man den Niederschlag durch Erhitzen bis knapp an die Siedegrenze. Der ÄDTA-Überschuß wird heiß mit gestellter Magnesiumlösung bis zum Farbumschlag nach Rot rücktitriert. 1 ml 0,1 m ÄDTA-Maßlösung entspricht 9,595 mg Molybdän.

Bemerkungen zur Arbeitsvorschrift

Bei der Zugabe von Eriochromschwarz T ist eine gewisse Vorsicht geboten, da der Indicator anfänglich nur eine sehr schwache Färbung hervorruft, die langsam stärker wird. Dies ist auf eine teilweise Adsorption des Farbstoffes am Niederschlag zurückzuführen. Setzt man zuviel Farbstoff zu, so ist die Flüssigkeit nach dem Lösen des Niederschlages zu stark gefärbt.

Zur Abbindung des freien Calciums verwendet man eine konz. ÄDTA-Lösung, deren Titer nicht ermittelt werden muß. Auf Grund des großen Tropfenfehlers ist es notwendig, mit Magnesiumlösung wieder auf Rot und erst anschließend mit 0,1 m

ÄDTA-Lösung auf Blau zu titrieren. Die Einstellung dieses Endpunktes muß möglichst rasch erfolgen, da bei Komplexonüberschuß geringe Mengen des Niederschlages in Lösung gehen können.

Bei der Rücktitration kommt man durch „Pendeln“ näher an den Endpunkt heran, indem man nach Erreichen des ersten Umschlages, einige ml ÄDTA-Lösung zusetzt, erneut auf Rot titriert usw. Durch Mitteln der einzelnen Werte werden die Resultate verbessert.

Resultate

Die Tab. 1 zeigt eine Reihe von nach obiger Vorschrift erhaltenen Versuchsergebnissen.

Tabelle 1

mg Mo geg.	mg Mo gef.	mg Diff.
50,0	49,4	— 0,6
100,0	100,4	+ 0,4
100,0	100,1	+ 0,1
100,0	99,8	— 0,2
100,0	99,4	— 0,6
150,0	149,7	— 0,3
150,0	150,3	+ 0,3
200,0	200,2	+ 0,2
200,0	201,0	+ 1,0

Wie aus obigen Werten zu entnehmen, ist mit einem relativen Fehler von etwa einem Prozent zu rechnen.

Zusammenfassung

Es wird eine einfache Methode zur Bestimmung von Molybdän durch indirekte komplexometrische Titration gegeben. Nach der Fällung des Molybdats mit Calciumchlorid bindet man das freie, in Lösung befindliche Calcium mit ÄDTA. Der Niederschlag wird nun ohne zu filtrieren mit einem gemessenen ÄDTA-Überschuß in der Hitze in Lösung gebracht und anschließend wird der ÄDTA-Rest mit Magnesiumlösung rücktitriert. Als Indicator verwendet man Eriochromschwarz T. Die verbrauchte ÄDTA-Menge ist dem Calcium des Calciummolybdats und damit dem Molybdän äquivalent. Der relative Fehler beträgt etwa 1 %.

Literatur

- ¹ BIEDERMANN, W., u. G. SCHWARZENBACH: *Chimia* (Zürich) **2**, 56 (1948). — ² FLASCHKA, H.: *Fortschr. chem. Forsch.* **3**, Nr. 2, 285 (1955). — ³ DE SOUSA, A.: *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **12**, 215 (1955); vgl. diese Z. **148**, 232 (1955/56).

Dipl.-Ing. Dr. techn. ERIK LASSNER, Metallwerk Plansee Ges.m.b.H., Reutte/Tirol, Österreich