

ROCZNIKI CHEMJI

ORGAN

POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ZAŁOŻONY PRZEZ
JANA ZAWIDZKIEGO

REDAKTOR:
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI:
A. DORABIALSKA

ROCZNIK 1930

TOM X

BIBLIOTEKA
Instytutów Chemicznych
Uniwersytetu Politechniki
we WROCŁAWIU



WARSZAWA 1930

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDANO Z ZASIŁKU MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

WŁODZIMIERZ TRZEBIATOWSKI.

Potencjometryczne oznaczanie i rozdzielanie chromu, wanadu i molibdenu, z zastosowaniem do analizy stali.

Le dosage potentiométrique du chrome, vanadium et molybdène, avec application dans l'analyse des aciers.

(Otrzymano 28.IV.30).

Przeprowadzając badania potencjometryczne nad kompleksami oksydacyjno-redukcyjnymi molibdenu 6-cio i 5-cio wartościowego ¹⁾ stwierdzono między innymi, iż chlorek cynawy redukuje molibdeniany ilościowo tylko do piątego stopnia, przyczem zauważono ostry skok potencjału. Nasunęła się myśl, że chlorku cynawego możnaby użyć z korzyścią dla ilościowego oznaczania molibdenu, a pozatem do oznaczania jeszcze łatwiej redukujących się anjonów kwasu chromowego i wanadowego. Trzy powyższe składniki występują niejednokrotnie obok siebie w niektórych gatunkach stali szybko tnącej. Szczególnie uciążliwą i długotrwałą analizę grawimetryczną ²⁾ tych pierwiastków zastąpiono już w całym szeregu przypadków metodami potencjometrycznymi, pozwalającymi na szybkie oznaczanie i rozdzielanie chromu od wanadu w obecności wolframu i molibdenu. Metody natomiast potencjometrycznej, umożliwiającej oznaczanie chromu, wanadu i molibdenu obok siebie, dotychczas nie podano. Przyczyna jej braku wynika po części z natury powyższych trzech pierwiastków, po części zaś z niestosowania odpowiedniego odczynnika redukującego. Najczęściej używany siarczan żelazawy jest dla tych celów odczynnikiem o zbyt małej sile redukcyjnej, silne zaś

¹⁾ W. F. Jakób i W. Trzebiatowski, *Roczniki Chemji* 9, 676 (1929).

²⁾ R. B. Moore, *Die chemische Analyse seltener technischer Metalle*. Leipzig 1927.

reduktory, jak chlorek chromawy lub tytanawy, stanowią trudne do otrzymania i przechowania odczynniki. W przeciwieństwie do tych ostatnich chlorek cynawy jest związkiem w prosty sposób w stanie wysokiej czystości do spreparowania, a ze względu na swój potencjał oksydacyjno-redukcyjny, wynoszący $+0,2$ V (względem elektrody wodorowej) jest on przy zachowaniu pewnych warunków doświadczalnych dostatecznie silnym środkiem redukującym, ażeby umożliwić oznaczanie tych pierwiastków obok siebie. Chlorek cynawy niejednokrotnie stosowano już do celów analizy potencjometrycznej¹⁾.

W badaniach tu przedłożonych opracowałem metodykę posługiwania się chlorkiem cynawym, jako odczynnikiem do potencjometrycznego oznaczania anionów kwasu chromowego, wanadowego i molibdenowego oddzielnie lub obok siebie.

APARATURA.

Ze względu na wrażliwość chlorku cynawego na tlen atmosferyczny posługiwano się aparaturą, umożliwiającą przechowanie, pobieranie odczynnika oraz miareczkowanie w atmosferze bezwodnika węglowego. Łatwe do zrozumienia szczegóły aparatury podaje rys. 1. Miareczkowanie odbywa się, jak wspomniano, w atmosferze CO_2 oczyszczonego w trzech płóczkach z chlorkiem chromawym. W czasie miareczkowania gaz wpływa do zlewki, przykrytej dość szczelnie płytą trolitową grubości 0,5 cm, przez którą oprócz dopływu dla CO_2 przechodzą: elektroda, lewar elektrolityczny, wypływ biurety, termometr oraz mieszadło, pędzone motorkiem elektrycznym. Płytkę posiada pozatem rezerwowy otwór zamknięty zatyczką gumową.

Zlewka spoczywa na grzejniku elektrycznym.

Jako elektrody wskaźnikowej używano drutu platynowego grubości 0,5 mm i długości 10 cm zwiniętego w spiralę, której potencjał mierzono względem 1/1 n elektrody kalomelowej, używanej w formie podawanej przez F. Hahna²⁾, t. z. stanowiącej całość wraz z lewarem elektrolitycznym, napełnionym 1/10 n roztworem KCl.

Różnice potencjałów między wspomnianymi elektrodami mierzono zwykłą metodą kompensacyjną, używając mostka oraz jako wskaźnika zerowego galwanometru Hartmanna-Brauna o czułości $0,17 \cdot 10^{-6}$ amp.

¹⁾ Horstetter i Roberts, J. Am. Chem. Soc. **41**, 1337 (1919).
Pinkhof, Dissert. Amsterdam (1919).

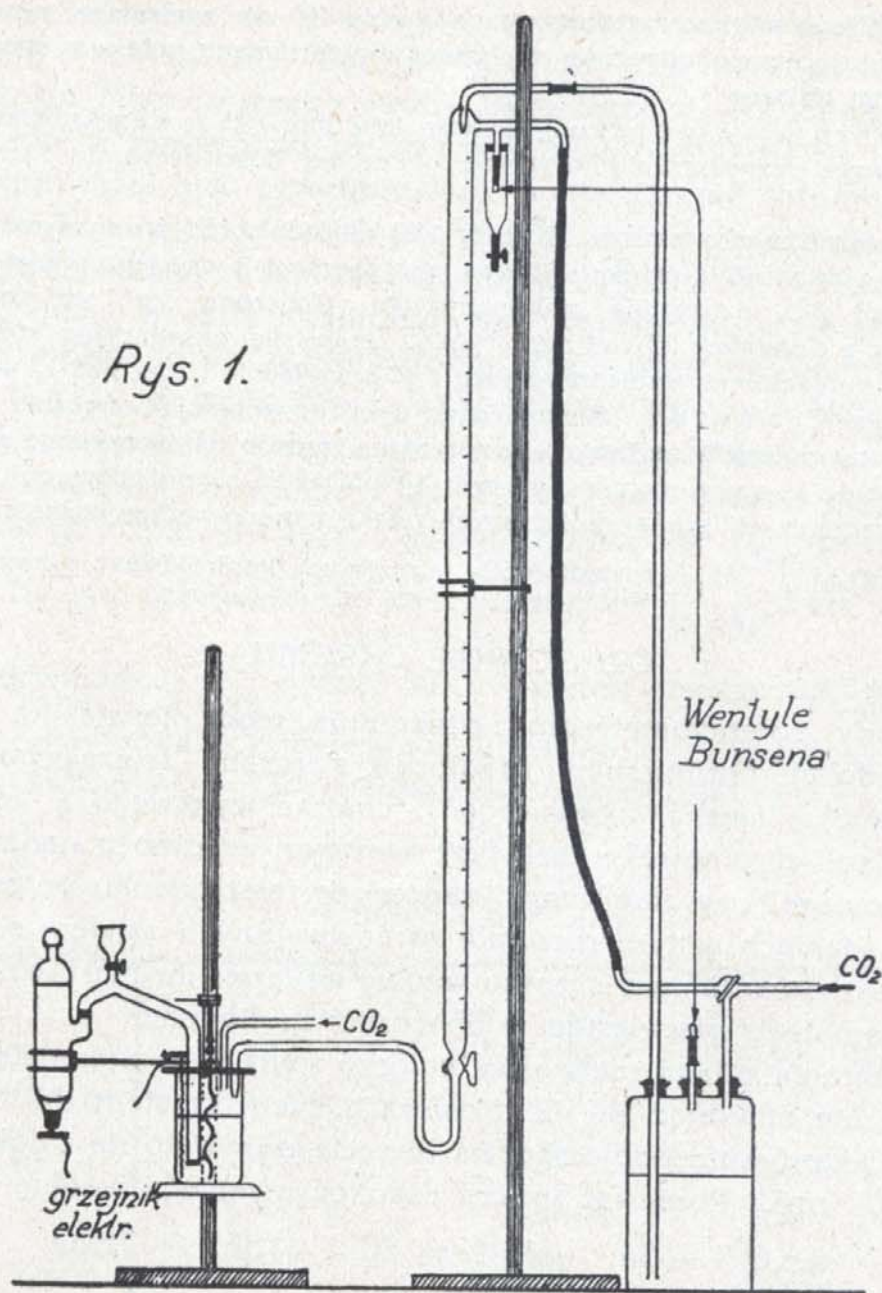
M. H. Fleyscher, J. Am. Chem. Soc. **46**, 2725 (1924).

E. Müller, Ztsch. analyt. Chem. **73**, 394 (1928).

E. Müller i R. Bennewitz, Ztsch. anorg. Chem. **179**, 113, (1929).

²⁾ F. Hahn, Ztsch. angew. Chem. **40**, 349 (1927).

Rys. 1.



Rys. 1.

Niekiedy posługiwano się także elektrodą kapilarną E. Müller'a¹⁾, wykluczającą użycie tak obu wspomnianych elektrod jak i mostka, którą łączono przez opór 75—150000 ohmów wprost z galwanometrem.

Biurety oraz wszelkie inne naczynia miernicze wycechowano starannie.

ODCZYNNIKI.

Chlorek cynawy. Roztwór 1/10 względnie 1/25 n chlorku cynawego sporządzano przez rozpuszczenie w atmosferze CO_2 12 g chem. czystej cyny w 100 cm³ stęż. kwasu solnego i rozcieńczanie do odpowiedniej objętości z takim dodatkiem HCl,

¹⁾ E. Müller, Ztsch. physik. Chem. 135, 102 (1928); Ztsch. analyt. Chem. 75, 235 (1928).

aby zawartość jego w litrze roztworu wynosiła stale 100 cm³ stężonego kwasu. Miano jego oznaczano potencjometrycznie zapomocą dwuchromianu potasu w sposób szczegółowo później opisany.

Dwuchromian potasu. Roztwór 1/10 lub 1/25 n dwuchromianu potasu otrzymano przez rozpuszczenie w wodzie obliczonej ilości preparatu Merck'a „pro analysi”.

Wanadynian amonu. Roztwór 1/10 względnie 1/25 n wanadynianu amonu sporządzono z dwukrotnie przekrystalizowanego chemicznie czystego preparatu, w którym zawartość V₂O₅ oznaczono grawimetrycznie. Obliczoną ilość soli rozpuszczono w litrze wody z dodatkiem 25 cm³ stęż. H₂SO₄. Jego siłę oksydacyjną kontrolowano oprócz tego potencjometrycznie zapomocą 1/10 n względnie 1/25 n FeSO₄ według metody Kelley-Conanta¹⁾. Miano FeSO₄ ustalono potencjometrycznie zapomocą nadmanganianu potasu²⁾, nastawionego w ten sam sposób na szczawianie sodowym³⁾.

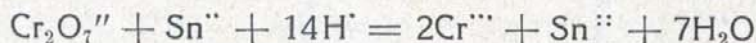
Molibdenian amonu. Roztwór 1/10 lub 1/25 n molibdenianu otrzymano przez rozpuszczenie obliczonej ilości przekrystalizowanego paramolibdenianu amonowego $[H_2(MoO_4)_6]_{H_5}^{(NH_4)_5}$. Zawartość MoO₃ w roztworze kontrolowano grawimetrycznie.

OZNACZANIE CHROMU.

Metody potencjometryczne oznaczania tego pierwiastka opierają się na redukcji chromianów zapomocą siarczanu żelazawego⁴⁾, jodku potasowego⁵⁾, chlorku tytanawego⁶⁾, chlorku cynawego⁷⁾, lub też na utlenianiu soli chromowej w roztworze kwaśnym zapomocą nadmiaru siarczanu cerowego⁸⁾, w alkalicznym zapomocą żelazicyjanku potasowego⁹⁾.

W badaniach w tym rozdziale przedstawionych zająłem się stannometrycznym oznaczaniem chromu według wskazań E. Müllera¹⁰⁾, oraz oznaczaniem tego pierwiastka w obecności molibdenu.

Oznaczenia miana roztworów chlorku cynawego dokonałem potencjometrycznie, opierając się na roztworach chem. czystego dwuchromianu potasu. Odczytywanie objętości na biurecie odbywało się z dokładnością 0,02 ± 0,01 cm³. Ponieważ proces redukcji przebiega według schematu:



¹⁾ Kelley-Conant, Ind. Eng. Chem. 8, 719; 11, 632; 13, 939. J. Am. Chem. Soc. 38, 341 (1916).

²⁾ Kelley i Wiley, Ind. Eng. Chem. 9, 780 (1918).

³⁾ C. d. Fresno, Ztsch. f. Elektrochemie 31, 199 (1925).

⁴⁾ Kelley i Conant, loc. cit.

⁵⁾ Kolthoff, Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 39, 209 (1920).

⁶⁾ Hendrixson i Verbeck, J. Am. Chem. Soc. 44, 2382 (1922).

O. Tomiček, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 43, 784 (1924).

⁷⁾ Horstetter i Roberts oraz M. H. Fleysher loc. cit.

E. Müller, Ztsch. analyt. Chem. 73, 394 (1928).

⁸⁾ H. H. Willard i Ph. Young, J. Am. Chem. Soc. 51, 139 (1929).

⁹⁾ C. d. Fresno i L. Valdes, Ztsch. anorg. Chem. 183, 251 (1928).

¹⁰⁾ E. Müller, loc. cit.

przeło w przeliczeniu na zawartość chromu przedstawia: 0,01 cm³ roztworu 1/10 n SnCl₂ 0,017 mg Cr; 0,01 cm³ zaś roztworu 1/25 n SnCl₂ 0,007 mg Cr. Miareczkowano według wskazówek E. Müllera¹⁾, w objętości 50 cm³ z zawartością 10 cm³ stęż. HCl, posługując się jednak elektrodą, która stale była przechowywana w mieszaninie chromowej i przed użyciem wyżarzana; aktywność jej badano przez zanurzenie w alkalicznym roztworze wody utlenionej, z której powinna w sposób żywy wywiązywać tlen. W razie miareczkowania roztworów, zawierających kwas siarkowy, elektrodę po każdorazowym użyciu wygotowywano według danych E. Müllera w kwasie solnym. W okolicy skoku potencjału miareczkowano kroplami, z których każda odpowiada objętości około 0,05 cm³. Ostrość skoku, jak to wynika z rys. 2, (krzywa I) pozwala na uchwycenie końca reakcji z maksymalnym błędem $\pm 0,05$ cm³ roztworu miareczkującego. Na rys. przedstawiono również stosunki $\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta \text{cm}^3}$ i tak np. dla krzywej I. maksimum $\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta \text{cm}^3}$ wynosi 8000, dodatek bowiem 0,05 cm³ odczynnika powoduje zmianę potencjału elektrody o 400 mV. Przykład wyznaczania miana jednego z roztworów SnCl₂ podaje tablica 1.

T a b l i c a 1.

L. b.	Pobrana ilość Cr w mg	Użyto cm ³ 1/10 n SnCl ₂	Na 1 mg Cr przypada cm ³
1	34,53	23,37	0,6769
2	34,59	23,40	0,6766
3	34,77	23,53	0,6769

Stąd 1,00 cm³ SnCl₂ odpowiada 1,478 mg Cr.

Opierając się na mianach roztworów w powyższy sposób wyznaczanych, przeprowadzono cały szereg miareczkowań, zmieniając w sposób w tabl. 2 podany warunki doświadczeń.

Jak doświadczenia Nr. 2—6 wskazują, najlepsze wyniki otrzymuje się przy zachowaniu stałej objętości roztworu 50 cm³, z zawartością 10 cm³ stęż. HCl w temperaturze 15—35°, co jest zgodne z danymi E. Müllera (1). Potencjały ustalają się w tych warunkach bardzo dobrze. Natomiast przy mniejszej kwasowości (dośw. Nr. 1) lub w roztworach za-

¹⁾ Loc. cit.

T a b l i c a 2.

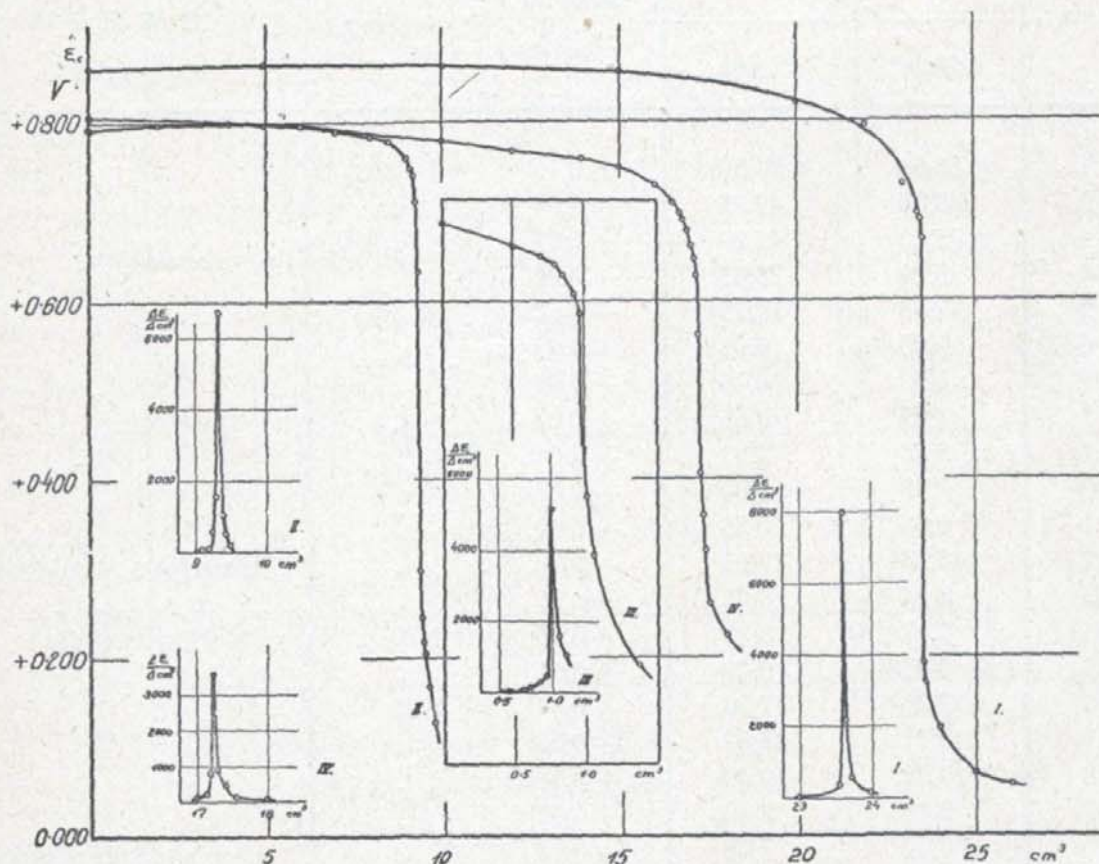
L. b.	Objętość pocz. w cm ³	Zawartość stęż. HCl lub H ₂ SO ₄ w cm ³	Temp. roztw.	Ustalanie potencjałów	Zawartość Cr w mg		Różnica w mg
					dana	znalez.	
1	50	5 HCl	25°	powolne	17,32	17,25	— 0,07
2	50	10 „	5	dobrze	17,32	17,25	— 0,07
3	50	10 „	15	„	17,28	17,20	— 0,08
4	50	10 „	15	„	17,32	17,25	— 0,07
5	50	10 „	25	„	17,32	17,30	— 0,02
6	50	10 „	25	„	34,59	34,55	— 0,04
7	50	25 „	25	„	17,28	17,05	— 0,23
8	50	25 „	25	„	17,28	17,10	— 0,18
9	50	25 „	35	„	17,30	17,30	± 0,00
10	100	10 „	25	„	17,28	17,90	+ 0,62
11	100	20 „	25	„	17,33	17,85	+ 0,52
12	100	30 „	15	„	17,28	17,00	+ 0,28
13	50	12,5 H ₂ SO ₄	18	powolne	17,28	17,00	— 0,28
14	50	25 „	25	„	17,33	17,35	+ 0,02
15	100	50 HCl	35	dobrze	17,28	17,75	+ 0,47

wierających H₂SO₄ (dośw. Nr. 13—14) ustalanie potencjałów jest powolniejsze; przy większej zawartości kwasu (dośw. Nr. 7—9) wzrastają błędy miareczkowań. Również powiększenie objętości do 100 cm³ (dośw. Nr. 10 — 12) wpływa niekorzystnie na otrzymywane wyniki. Dane tabeli 3 przedstawiają wyniki doświadczeń identycznie przeprowadzonych jak poprzednie, jednak z dodatkiem 1 cm³ $\frac{1}{10}$ n molibdenianu amonu do każdej próbki.

T a b l i c a 3.

L. p.	Objętość pocz. w cm ³	Zawartość stęż. HCl lub H ₂ SO ₄ w cm ³	Temp. roztw.	Ustalanie potencjałów	Zawartość Cr w mg		Różnica w mg
					dana	znalez.	
1	50	10 HCl	25°	powolne	34,63	33,90	— 0,73
2	50	20 „	15	dobrze	17,32	16,70	— 0,62
3	50	25 „	25	„	17,28	16,75	— 0,52
4	50	25 „	35	„	17,28	16,70	— 0,52
5	50	25 „	35	„	17,33	16,75	— 0,58
6	50	25 „	25	„	17,32	16,75	— 0,57
7	50	25 „	25	„	17,32	16,85	— 0,47
8	100	50 „	25	„	17,28	16,80	— 0,48
9	100	50 „	15	„	17,28	16,80	— 0,48
10	100	50 „	20	„	17,28	16,80	— 0,48

Błędy uwidocznione w powyższej tabeli wskazują, że zawartość molibdenianu powoduje każdorazowo wcześniejsze pojawienie się skoku potencjału w granicach kilku dziesiątych cm^3 . Zarazem konieczną dla dobrego ustalania potencjałów kwasowość musiałem podnieść do 50% objętościowych zawartości stęż. kwasu solnego. Tego rodzaju stężenie kwasu nie powoduje jeszcze redukcji chromianu, o czym przekonałem się utrzymując przez $\frac{1}{2}$ godz. roztwór, zawierający $25 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oraz 25 cm^3 stęż. HCl , w temp. $40-50^\circ$ i przepuszczając przez niego powietrze, które po przejściu przez roztwór nie wykazywało na papierku jodo-skrobiowym śladów wolnego chloru.



Rys. 2.

Krzywa I odpowiada dośw. 6 z tab. 2.

"	II	"	"	5	"	4.
"	III	"	"	10	"	4.
"	IV	"	"	18	"	4.

Krzywe II, III, IV na rys. 2 wskazują przytem, iż ostrość skoku maleje, pozostaje jednak zawsze jeszcze w granicach $250-300 \text{ mV}/0,05 \text{ cm}^3$ dodawanego odczynnika miareczkującego. Ponieważ celem niniejszych badań było opracowanie metody oznaczania chromu, wanadu i molibdenu obok siebie, przeto wyniki ostatnich doświadczeń zmusiły mię do

podania sposobu miareczkowania roztworów chromianów w obecności molibdeny.

Przedstawia on się następująco: badany roztwór chromianów o objętości 25 cm³ zadaje się równą objętością stęż. kwasu solnego i dodaje 1 cm³ 1% roztworu molibdenianu amonowego. Miareczkuje się w temperaturze 30—35°.

Tak samo postępuje się przy oznaczaniu miana roztworów SnCl₂.

T a b l i c a 4.

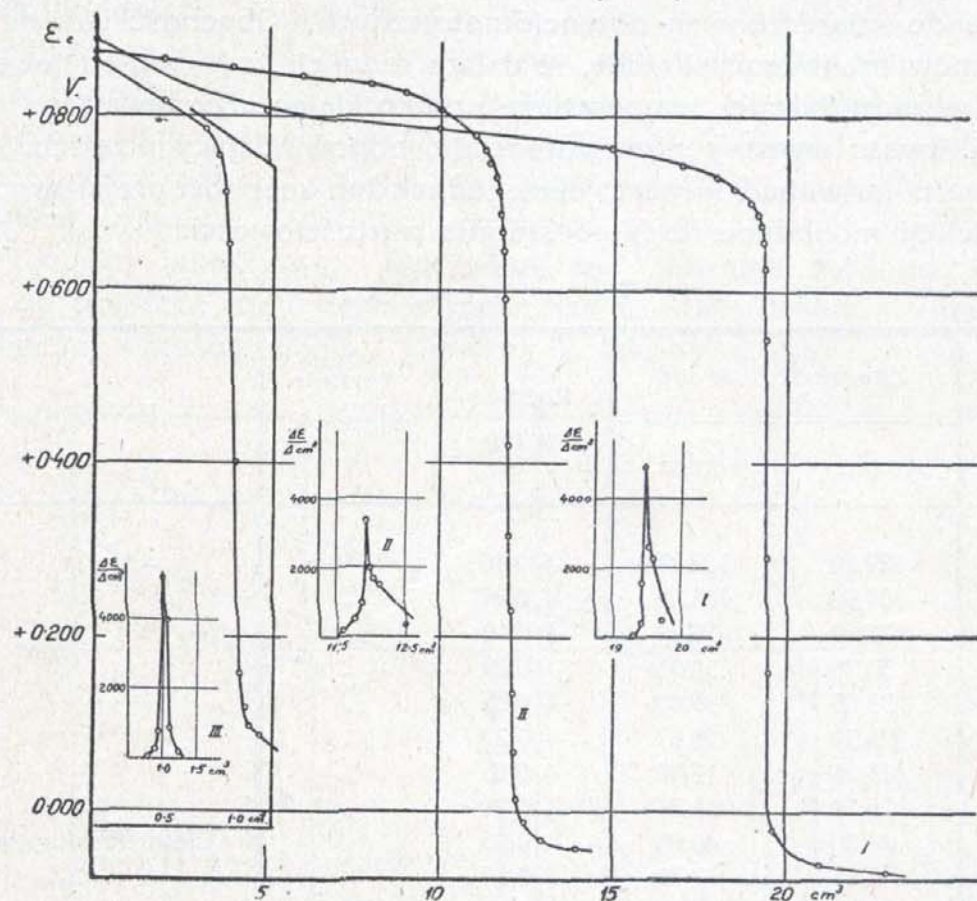
L b.	Zawartość Cr w mg		Różnica w mg	Roztwór miareczk. ~	U W A G I
	dana	znalez.			
1	86,65	86,50	— 0,15	1/10 n	
2	43,18	43,25	+ 0,07	"	
3	43,23	43,20	— 0,03	"	
4	25,89	25,95	+ 0,06	"	
5	17,33	17,25	— 0,08	"	
6	10,00	10,05	+ 0,05	"	
7	8,70	8,75	+ 0,05	"	
8	8,63	8,65	+ 0,02	"	
9	3,46	3,50	+ 0,04	"	
10	1,73	1,80	— 0,07	"	
11	0,86	0,95	+ 0,09	"	
12	17,33	17,25	— 0,08	"	Elektrodą kapilarną
13	8,66	8,60	— 0,06	"	" "
14	0,17	0,20	+ 0,03	1/20 n	Mikrobiureta
15	0,08	0,09	+ 0,01	"	"
16	17,26	17,30	+ 0,04	1/25 n	
17	13,81	13,82	+ 0,01	"	
18	10,39	10,40	+ 0,01	"	
19	3,45	3,48	+ 0,03	"	
20	7,07	7,08	+ 0,01	"	Elektrodą kapilarną
21	1,38	1,40	+ 0,02	"	" "
22	0,69	0,72	+ 0,03	"	" "

Maksymalny błąd metody przy użyciu do 25 cm³ odczynnika miareczkującego wynosi $\pm 0,05$ cm³, co odpowiada przy użyciu 1/10 n SnCl₂ $\pm \pm 0,09$ mg Cr, przy użyciu 1/25 n SnCl₂ $\pm 0,04$ mg Cr, przy początkowej objętości 50 cm³ zakwaszonego roztworu.

OZNACZANIE WANADU.

Z metod potencjometrycznych, stosowanych dotychczas do oznaczeń wanadu, wymienić można następujące: redukcja przy pomocy siarczanu

żelazawego ¹⁾, chlorku tytanawego ²⁾; utlenianie zredukowanych roztworów nadmanganianem potasu ³⁾, siarczanem cerowym ⁴⁾, żelazicyjankiem potasowym w roztworach alkalicznych ⁵⁾. Chlorku cynawego do miareczkowań potencjometrycznych dotychczas nie używano. Odczynnikami tym posługiwali się jedynie w metodzie kropelkowania (Tüpfelmetode) Mdivani i Waryński ⁶⁾. Doświadczenia wykonywali z dodatkiem molib-



Rys. 3.

Krzywa I odpowiada dośw. 2 z tab. 5.

" II " " 13 " " 5.

" III " " 8 " " 5.

denianu amonu, który pod wpływem nadmiaru chlorku cynawego tworzy błękit molibdenowy jako barwny indykator. Autorzy ci sądzą, że chlorek cynawy redukuje roztwory wanadynianów bez względu na temperaturę tylko do soli wanadylowej (V_{IV}), co jak stwierdziłem może się odnosić

¹⁾ Kelley i Conant, loc. cit.

²⁾ O. Tomiček, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **43**, 784 (1924).

³⁾ E. Müller i H. Just, Ztsch. anorg. Chem. **125**, 155 (1922).

⁴⁾ N. H. Furman, J. Am. Chem. Soc. **50**, 1675 (1928).

H. H. Willard i Ph. Young, Ind. Eng. Chem. **20**, 972 (1928).

⁵⁾ C. d. Fresno i L. Valdès, Ztsch. anorg. Chem. **183**, 251 (1929).

⁶⁾ Mdivani i Waryński, Bull. Soc. chim. IV, 626 (1908).

jedynie do roztworów niezbyt kwaśnych. Już same wartości potencjałów oks. - red., które wynoszą dla $V_{IV}/V_{III} + 0,4$ V, dla $Sn_{II}/Sn_{IV} + 0,2$ V wskazują na możliwość redukcji zapomocą $SnCl_2$ roztworów wanadynianu aż do soli wanadowej (V_{III}). Proces redukcji wanadu do stopnia IV-tego zachodzi szybko, dając wyraźny skok potencjału, natomiast dalsza redukcja nawet w roztworach silnie kwaśnych odbywa się powoli, nie nadając się zupełnie do miareczkowań potencjometrycznych. Obecność jednak kilku miligramów molibdenu sprawia, iż dalsza redukcja soli wanadylowej następuje w podwyższonej temperaturze szybko, dając przy zawartości około 40% obj. kwasu wyraźny skok potencjału, odpowiadający przejściu wanadu IV-wart. na wanad III-wart.; skok jednak ten zachodzi przy równoczesnej redukcji molibdenu do V-go stopnia wartościowości.

T a b l i c a 5.

L. b.	Zawartość V w mg		Różnica w mg	Roztwór miareczk. ~	U W A G I
	dana	znalez.			
1	127,20	127,36	+ 0,16	1/10 n	
2	101,50	101,71	+ 0,21	"	
3	76,19	76,29	+ 0,10	"	
4	50,75	50,95	+ 0,20	"	
5	35,55	35,60	+ 0,05	"	
6	25,30	25,57	+ 0,27	"	
7	15,25	15,30	+ 0,05	"	
8	5,10	5,31	+ 0,21	"	
9	40,80	40,85	+ 0,05	"	Elektrodą kapilarną
10	7,65	7,75	+ 0,10	"	" "
11	52,20	52,29	+ 0,09	1/25 n	
12	31,25	31,30	+ 0,05	"	
13	20,80	20,83	+ 0,03	"	
14	10,58	10,60	+ 0,02	"	
15	4,19	4,24	+ 0,05	"	
16	12,52	12,55	+ 0,03	"	Elektrodą kapilarną
17	2,09	2,16	+ 0,07	"	" "

Zjawisko to wykorzystałem do oznaczania wanadu obok molibdenu (patrz odnośny rozdział). Dla oznaczania stannometrycznego wanadu wystarczy zadowolić się redukcją do stopnia IV-go. Ewentualna zawartość molibdenu nie wpływa w znaczniejszy sposób na przebieg skoku potencjału V_{V}/V_{IV} . Optymalne dla przeprowadzania miareczkowań warunki wyznaczono następujące:

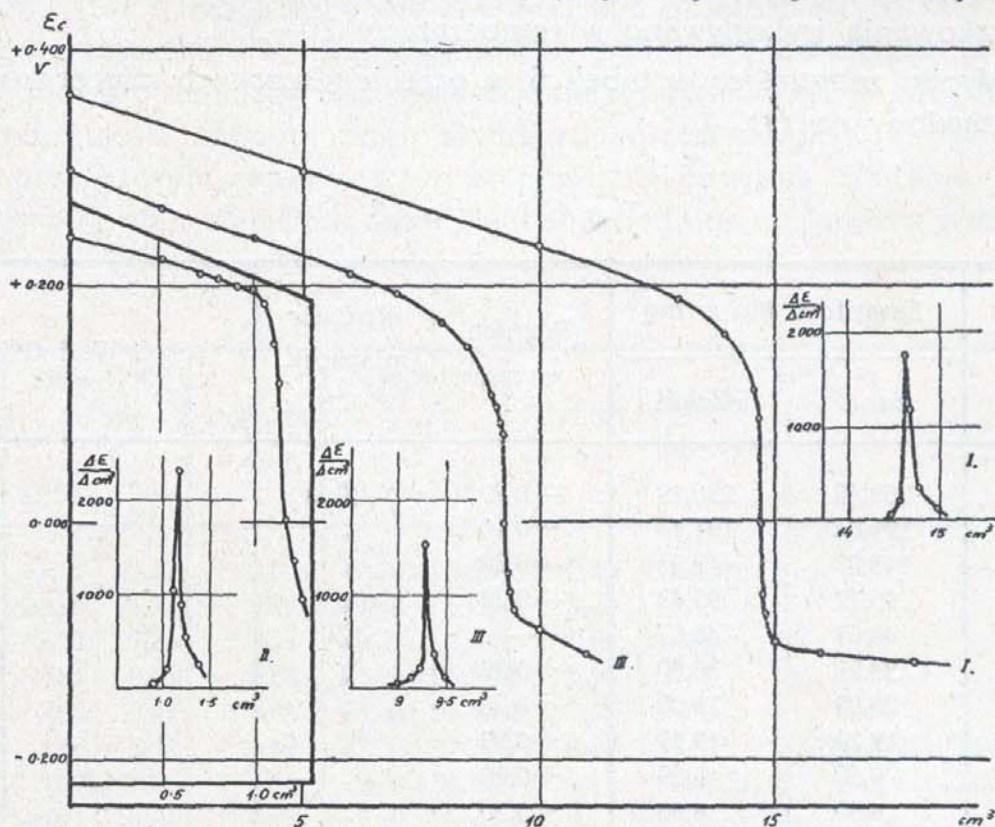
Roztwór o początkowej objętości 20—50 cm³ zadaje się taką ilością stęż. kwasu siarkowego, ażeby zawartość jego ostatecznie wynosiła około

40% obj. Miareczkuje się roztworami $\frac{1}{10}$ n SnCl_2 w temperaturze około 30° ; roztworami $\frac{1}{25}$ n w temperaturze około 50° .

Wyniki podaje tablica 5 oraz rys. 3.

OZNACZANIE MOLIBDENU.

Molibdeniany w porównaniu do chromianów, a także wanadynianów należą do ciał słabiej utleniających, wymagają więc silniej działających reduktorów niż np. siarczan żelazawy. Do oznaczeń potencjometrycznych z tego powodu używano chlorku chromawego¹⁾ i tytanawego²⁾. Miareczkowano również nadmanganianem potasu po uprzedniej redukcji zapomocą cynku³⁾. Chlorkiem cynawym posługiwano się jedynie do celów analizy jakościowej. Odczynnik ten redukuje molibden VI-wart. tylko do połączeń molibdenu V-wart., jak to stwierdziłem w niniejszych badaniach. Niektóre dane z literatury⁴⁾, jakoby drogą redukcji molib-



Rys. 4.

Krzywa I odpowiada dośw. 3 z tab. 6

„ II „ „ 17 „ „ 6

„ III „ „ 20 „ „ 6

¹⁾ Brintzinger i Oschatz, Ztsch. anorg. Chem. **165**, 221 (1927).

Brintzinger i Schieferdecker, Ztsch. analyt. Chem. **78**, 110 (1929).

²⁾ H. H. Willard i F. Fenvick, J. Am. Chem. **45**, 928 (1923).

³⁾ G. G. Reissaus, Metall u. Erz. **21**, 118 (1924).

E. Müller, Ztsch. f. Elektrochemie **33**, 182 (1927).

⁴⁾ G. Denigès, Bull. Soc. Pharm. Bordeaux **65**, 107 (1927).

denianów zapomocą chlorku cynawego dochodziło się do IV-go stopnia utlenienia, należy więc uważać jako błędne. Wyniki ilościowe otrzymać można w roztworach zawierających 50% obj. stęż. kwasu solnego, lub 40% obj. stęż. kwasu siarkowego. W ostatnim przypadku korzystny jest jednak dodatek 2—3 cm³ stęż. HCl. W roztworach słabiej kwaśnych skok potencjału jest rozciągnięty oraz potencjały ustalają się wskutek hydrolyzy związku V-wart. molibdenu znacznie gorzej. Zawartość kwasu solnego powinna wynosić przy końcu miareczkowania 50% obj. Barwa roztworu jest wówczas jeszcze zielona lub dopiero zaczyna przechodzić w brunatną charakterystyczną dla shydrolizowanych roztworów soli Klasona. Mały dodatek (około 0,05 g) soli Mohra, dodawanej w formie stałej przyczynia się w sposób bardzo dodatni do szybkiego ustalania potencjałów.

Początkowa objętość w moich doświadczeniach wynosiła 50—100 cm³. Miareczkowania wykonywano w temperaturze 20—35°.

Wyniki zebrane są w tabeli 6, a przebieg krzywych miareczkowania przedstawiony na rys. 4.

T a b l i c a 6.

L. b.	Zawartość Mo w mg		Różnica w mg	Roztwór miareczk. ~	U W A G I
	dana	znalez.			
1	238,48	238,19	— 0,29	1/10 n	
2	191,04	191,14	+ 0,10	"	
3	143,23	142,94	— 0,29	"	
4	95,72	95,43	— 0,29	"	
5	48,07	48,07	—	"	
6	38,21	38,60	+ 0,39	"	
7	28,80	29,00	+ 0,20	"	
8	19,20	19,59	+ 0,39	"	
9	9,60	9,89	+ 0,29	"	
10	4,80	4,90	+ 0,10	"	
11	95,72	95,62	— 0,10	"	Roztw. o zaw. 40% H ₂ SO ₄ Elektrodą kapilarną
12	67,20	67,01	— 0,19	"	
13	48,00	47,61	— 0,39	"	
14	19,20	19,20	—	"	
15	76,61	76,58	— 0,03	1/25 n	
16	57,29	57,46	+ 0,17	"	
17	3,84	3,94	+ 0,10	"	
18	38,28	38,38	+ 0,10	"	Elektrodą kapilarną
19	7,60	7,73	+ 0,13	"	
20	30,72	30,83	+ 0,11	"	

Maksymalny błąd metody wynosi przy zużyciu do 25 cm³ odczynnika miareczkującego $\pm 0,05$ cm³, co odpowiada przy stosowaniu 1/10 n SnCl₂ — $\pm 0,48$ mg Mo, przy 1/25 n SnCl₂ $\pm 0,19$ mg Mo.

ODDZIELANIE CHROMU I MOLIBDENU.

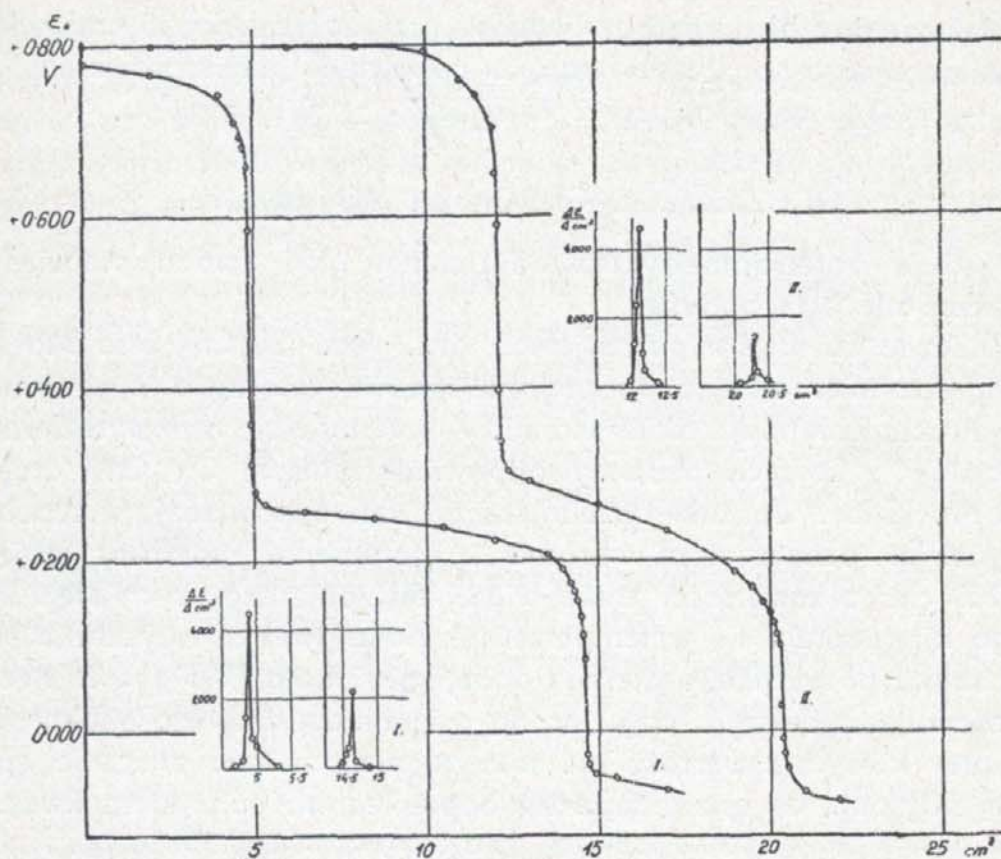
Metoda potencjometryczna oddzielania tych dwóch pierwiastków dotychczas nie była podana.

Znaczne różnice w potencjałach oks. - red. Cr_{VI}/Cr_{III} oraz Mo_{VI}/Mo_V sprawiają, iż miareczkując potencjometrycznie chlorkiem cynawym roztwory dwuchromianów i molibdenianów otrzymuje się dwa wyraźne skoki potencjałów, z których pierwszy odpowiada redukcji Cr_{VI}/Cr_{III}, drugi redukcji Mo_{VI}/Mo_V. Warunki tych miareczkowań odpowiadają w zupełności pojedyńczym oznaczeniom chromu i molibdenu. Roztwór objętości 50 — 100 cm³ o zawartości mniej-więcej 50% objętościowych stęż. kwasu solnego miareczkuje się w temperaturze pokojowej do uzyskania pierwszego skoku potencjału, następnie dodaje się około 0,05 g soli Mohra i miareczkuje w dalszym ciągu aż do osiągnięcia drugiego skoku potencjału, przy którym zawartość kw. solnego nie powinna znacznie spadać poniżej 50% obj., co uskutecznia się odpowiednim dodatkiem kwasu.

T a b l i c a 7.

L. b.	Zawart. Cr w mg		Różnica w mg	Zawart. Mo w mg		Różnica w mg	Roztwór miarecz. ~	U W A G I
	dana	znal.		dana	znal.			
1	43,22	43,27	+ 0,05	19,20	19,58	+ 0,38	1/10 n	
2	25,95	25,93	- 0,02	4,80	5,28	+ 0,48	"	
3	17,33	17,26	- 0,27	9,60	9,69	+ 0,09	"	
4	8,66	8,58	- 0,08	96,00	96,38	+ 0,38	"	
5	0,86	0,91	+ 0,05	96,00	95,48	- 0,48	"	
6	3,46	3,48	+ 0,02	57,40	57,20	- 0,20	"	Elektrodą kapilarną
7	5,20	5,21	+ 0,01	19,20	19,31	+ 0,11	1/25 n	
8	6,91	6,94	+ 0,03	7,68	7,79	+ 0,11	"	Elektrodą kapilarną
9	8,25	8,21	- 0,04	30,64	30,60	- 0,04	"	
10	3,49	3,50	+ 0,01	19,04	19,39	+ 0,35	"	
11	0,69	0,68	- 0,01	45,93	46,19	+ 0,26	"	

Wyniki kilku analiz przedstawia tabela 7, a rys. 5 podaje charakter krzywych miareczkowania. Oznaczenie chromu następuje z tą samą dokładnością, jak pojedyńczego pierwiastka; maksymalny błąd na molibdenie przy użyciu 1/10 n SnCl₂ wynosi $\pm 0,50$ mg Mo, przy użyciu 1/25 n SnCl₂ $\pm 0,35$ mg Mo.



Rys. 5.

Krzywa I odpowiada dośw. 4 z tab. 7.

" II " " 9 " " 7.

ODDZIELANIE WANADU I MOLIBDENU.

Metoda potencjometryczna oznaczania tych pierwiastków obok siebie dotychczas nie była opracowana.

Redukcja roztworu zawierającego kwas wanadowy i kwas molibdenowy przebiega, jak wspomniano ¹⁾ w dwóch etapach, którym odpowiadają dwa kolejno jawiące się skoki potencjałów. Pierwszy z nich występuje z chwilą ukończenia redukcji kwasu wanadowego (V_V) do soli wanadylowej (V_{IV}), drugi skok otrzymuje się zaś po ukończeniu redukcji soli wanadylowej do wanadowej (V_{III}) wraz z równoczesną redukcją kwasu molibdenowego do soli molibdenylowej (Mo_V). W nieobecności molibdenu drugiego skoku, jak już wspomniano, nie otrzymuje się. Katalityczne działanie molibdenu tłumaczy się następująco: w układzie złożo-

¹⁾ Patrz str. 420.

nym z V_{III} , V_{IV} , Mo_{VI} i Mo_V stan równowagi układu się według schematu:



Jednakowoż równowaga w tym układzie praktycznie przesuwą się niemal zupełnie od strony prawej do lewej, czym tłumaczy się zauważona niemożność redukcji soli wanadylowej roztworem Mo_V .

W razie obecności chlorku cynawego, z powodu reakcji



posiadającej wielki współczynnik szybkości, powyższy stan równowagi ulega zaburzeniom, gdyż tworzący się Mo_{VI} jest natychmiast usuwany. Stwarzają się więc warunki dla przebiegu również o znacznym współczynniku szybkości reakcji:



Doświadczenia potwierdzają w zupełności powyższy pogląd. I tak roztwory soli wanadowej działaniem molibdenianów utleniają się do soli wanadylowej. Działając roztworem soli Klasona $[Mo_{Cl_5}^O](NH_4)_2$ na roztwór soli wanadylowej nie można zauważyć redukcji tej ostatniej na sól wanadową.

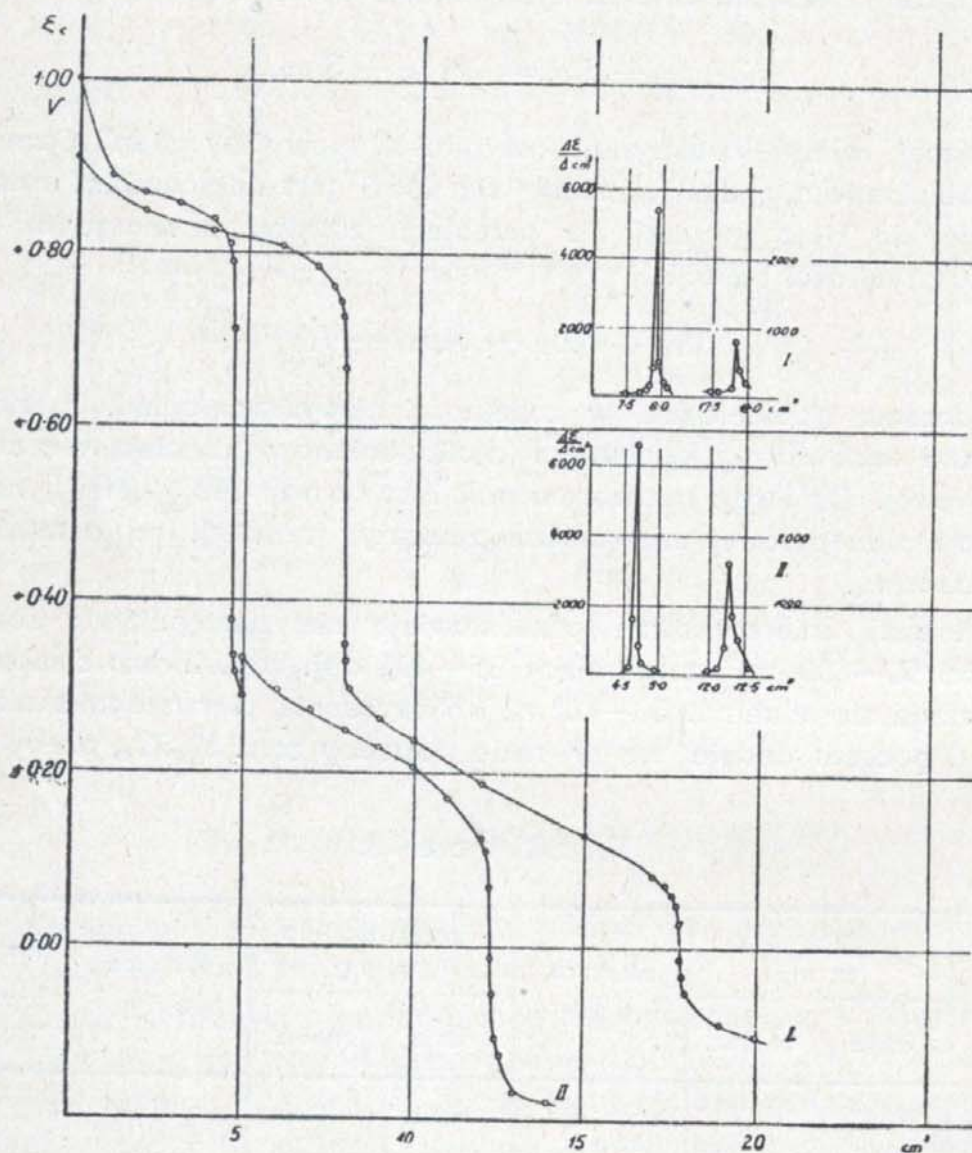
Warunki miareczkowań przedstawiają się następująco: roztwór, objętości 50–100 cm³, zawierający 35–40% obj. stęż. kwasu siarkowego miareczkuje się w temp. 30–40° aż do uzyskania pierwszego skoku potencjału, poczem dodaje się w razie potrzeby stęż. H_2SO_4 , ażeby mini-

T a b l i c a 8.

L. b.	Zawartość V w mg		Różnica w mg	Zawartość Mo w mg		Różnica w mg	Roztwór miareczk. ~
	dana	znalez.		dana	znalez.		
1	59,67	59,72	+ 0,05	95,81	96,29	+ 0,48	1/10 n
2	49,90	50,05	+ 0,15	4,80	5,28	+ 0,48	"
3	49,85	49,65	- 0,20	0,96	1,26	+ 0,30	"
4	39,77	39,77	- —	19,20	19,58	+ 0,38	"
5	5,10	5,25	+ 0,15	95,52	95,62	+ 0,10	"
6	2,55	2,50	- 0,05	189,10	189,40	+ 0,30	"
7	41,69	41,78	+ 0,09	7,68	7,80	+ 0,12	1/25 n
8	20,65	20,82	+ 0,17	1,92	2,11	+ 0,19	"
9	10,43	10,45	+ 0,02	19,16	19,54	+ 0,38	"
10	10,45	10,34	- 0,11	11,63	11,71	+ 0,08	"

malna jego zawartość przy osiągnięciu drugiego skoku wynosiła również 35–40% obj., podgrzewa do temp. 90–100° i miareczkuje w dalszym ciągu aż do uzyskania powyższego skoku potencjału. Dodatek małych ilości soli Mohra i w tym wypadku powoduje szybsze ustalanie potencjałów.

Wyniki przedstawione są w tabl. 8, a rys. 6 przedstawia przebieg krzywych miareczkowania.



Rys. 6.

Krzywa I odpowiada dośw. 4 z tabl. 8.

„ II „ „ 10 „ 8.

Maksymalny błąd metody wynosi przy użyciu 1/10 n $\text{SnCl}_2 \pm 0,5$ mg V oraz $\pm 0,90$ mg Mo; przy użyciu 1/25 n $\text{SnCl}_2 \pm 0,20$ mg V oraz $\pm 0,50$ mg Mo.

ODDZIELANIE CHROMU I WANADU.

Blisko siebie położone potencjały oks.-red. $\text{Cr}_{\text{VI}}/\text{Cr}_{\text{III}}$ oraz $\text{V}_{\text{V}}/\text{V}_{\text{IV}}$ powodują, iż przy redukcji roztworu dwuchromianu i wanadynianu otrzymuje się jeden wspólny skok potencjału, co uniemożliwia bezpośrednie oznaczanie tych pierwiastków obok siebie.

Oddzielenie to wykonać można kilkoma drogami pośrednimi. Ze znanych metod potencjometrycznych wymienić można następujące:

1^o Anjon kwasu chromowego redukuje się w specjalnych warunkach zapomocą arseninu, a następnie pozostały wanadynian działaniem siarczanu żelazawego ¹⁾. 2^o Oznacza się wpierw sumę chromu i wanadu przy pomocy siarczanu żelazawego, poczem miareczkuje się sól wanadylową nadmanganianem potasu ²⁾, lub lepiej siarczanem cerowym ³⁾, jako odczynnikami nieutleniającymi w tych warunkach soli chromowej. 3^o W sposób identyczny z wymienionym pod 2^o oznacza się sumę wanadu i chromu, następnie selektywnie kwasem azotowym ⁴⁾, lub bromianem potasu ⁵⁾, utlenia się wanad do wanadynianu, który po usunięciu nadmiaru środka utleniającego miareczkuje się siarczanem żelazawym. 4^o Zapomocą silnych odtleniaczy jak np. chlorek chromawy ⁶⁾ lub tytanawy ⁷⁾ redukuje się wanad i chrom do stopnia trzeciego, otrzymując w ten sposób wystarczające do obliczeń dwa skoki potencjału.

Chlorek cynawy, jakkolwiek należy do znacznie słabiej odtleniających odczynników niż chlorek chromawy lub tytanawy, może mimo to jednak w myśl rozważań poprzedniego rozdziału nadawać się do oddzielania chromu od wanadu, jednakowoż tylko w obecności molibdeny. W tym bowiem wypadku otrzymuje się podczas miareczkowania dwa skoki potencjału. Pierwszy, odpowiadający redukcji $\text{Cr}_{\text{VI}} \rightarrow \text{Cr}_{\text{III}}$ oraz $\text{V}_{\text{V}} \rightarrow \text{V}_{\text{IV}}$, drugi, pojawiający się po odtlenieniu V_{IV} do V_{III} wraz z przejściem molibdeny VI-cio do V-cio wartościowego. Do celów analizy ilościowej muszą być przeto ilości dodanego molibdeny dokładnie znane.

Do roztworu o początkowej objętości 50–100 cm³, zawierającego

¹⁾ Zintl i Zalmis, Ztsch. angew. Chemie **41**, 543 (1928).

Lang i Zwerina, Ztsch. f. Elektrochemie **34**, 364 (1928).

²⁾ Kolthoff i Tomiček, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 447 (1924).

³⁾ N. H. Furman, loc. cit.

H. H. Willard i Ph. Young, Ind. Eng. Chem. **20**, 972 (1928).

⁴⁾ Kelley, Wiley, Bohn i Wright, J. Ind. Eng. Chem. **11**, 632 (1919).

⁵⁾ H. H. Willard i Ph. Young, Ind. Eng. Chem. **20**, 764 (1928).

⁶⁾ Zintl i Zalmis, Ztsch. angew. Chemie **40**, 1286 (1927).

⁷⁾ H. H. Willard i F. Fenvick, J. Am. Chem. Soc. **45**, 84 (1923).

O. Tomiček, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 808 (1924).

50% obj. czystego ¹⁾ kwasu siarkowego o stężeniu 1:1, dodaje się 1 cm³ roztworu, zawierającego w 1 litrze wody 8,82 g przekrystalizowanego ze słabo amonjakalnego roztworu, molibdenianu amonu. Miareczkuje się w temperaturze 10—18° aż do osiągnięcia pierwszego skoku potencjału. Teraz nie przerywając strumienia CO₂ dodaje się taką ilość stęż. kwasu siarkowego, ażeby ogólna jego zawartość przy końcu miareczkowania wynosiła 35—40% obj.; zarazem dodaje się zwykle stosowaną ilość soli Mohra i po ogrzaniu roztworu do temperatury 90—100° miareczkuje się w dalszym ciągu, aż do uzyskania drugiego skoku potencjału.

Do obliczeń mogą służyć następujące wzory:

1. dla obliczenia ilości chromu w miligramach:

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

2. dla obliczeń ilości wanadu w miligramach:

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

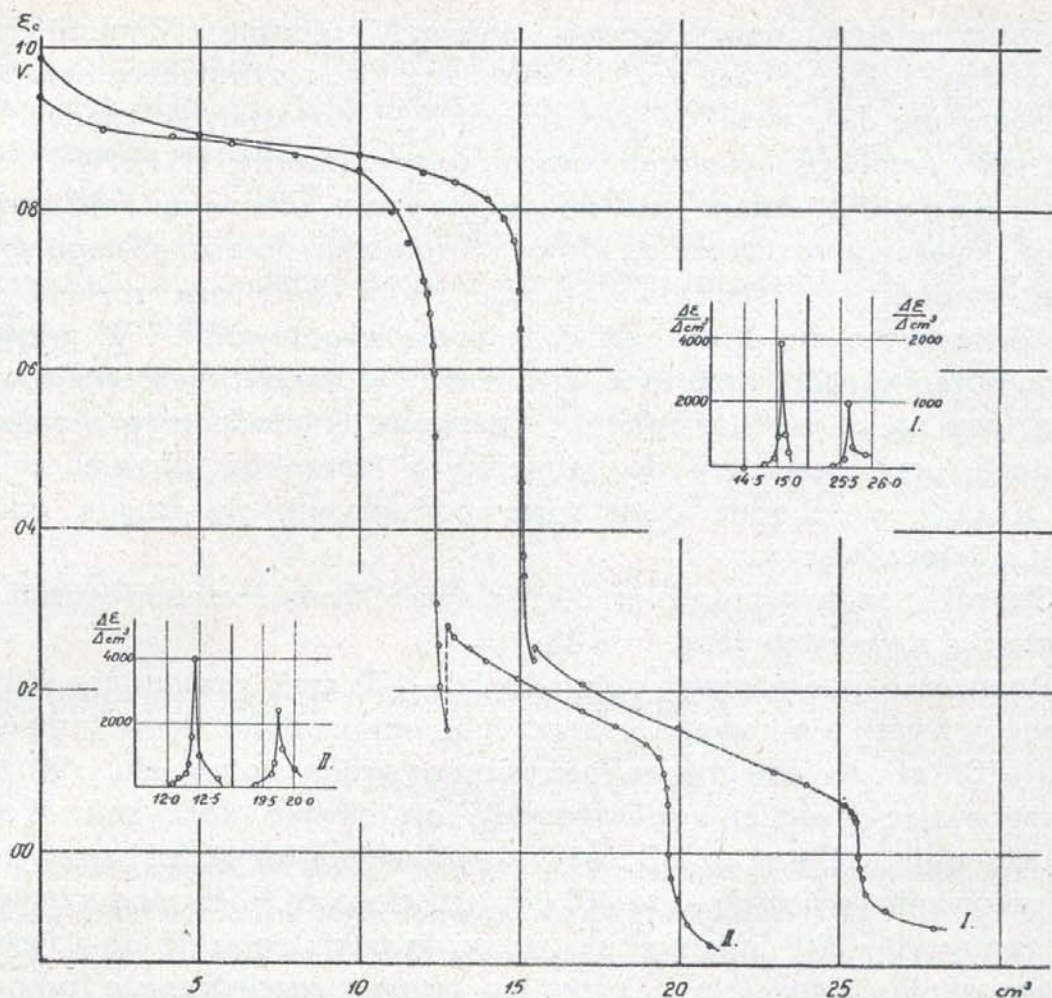
We wzorach tych *a* oznacza ilość cm³ zużytych do pierwszego skoku, *b* ilość cm³ zużytych między pierwszym a drugim skokiem potencjału, *M* normalność roztworu SnCl₂; wyraz 0,05 obliczono dla roztworu molibdenianu w przepisie podanego, współczynniki zaś 17,33 oraz 51 są równoważnikami dla chromu i wanadu.

Otrzymane wyniki zebrane są w tablicy 9. Rys. 7 przedstawia przebieg krzywych miareczkowania.

T a b l i c a 9.

L. b.	Zawartość Cr w mg		Różnica w mg	Zawartość V w mg		Różnica w mg	Roztwór miareczk.
	dana	znalez.		dana	znalez.		
1	51,96	51,88	− 0,08	10,20	9,85	− 0,35	1/10 n
2	43,15	43,22	+ 0,07	2,55	2,70	+ 0,15	"
3	34,56	34,58	+ 0,02	19,95	19,85	− 0,10	"
4	10,40	10,45	+ 0,05	95,98	95,62	− 0,36	"
5	8,66	8,75	+ 0,09	49,90	49,70	− 0,20	"
6	21,48	21,36	− 0,12	20,82	20,84	+ 0,02	1/25 n
7	13,83	13,73	− 0,10	2,09	2,29	+ 0,20	"
8	10,38	10,46	+ 0,08	8,31	8,59	+ 0,28	"
9	5,53	5,50	− 0,03	10,41	10,43	+ 0,02	"
10	1,28	1,19	− 0,09	31,36	31,45	+ 0,09	"

¹⁾ Kwas taki otrzymać można, ogrzewając do wrzenia w ciągu kilku minut roztwór równych objętości stęż. H₂SO₄ oraz wody z małym dodatkiem KMnO₄, którego nadmiar usuwa się dodając małą ilość rozc. H₂O₂ i powtórnie zagotowując. Zawartość w kwasie małych ilości soli manganawej nie przeszkadza w miareczkowaniu.



Rys. 7.

Krzywa I odpowiada dośw. 5 z tabl. 9.

„ II „ „ 9 „ 9.

Maksymalny błąd wynosi przy użyciu $1/10$ n SnCl_2 $\pm 0,20$ mg Cr oraz $\pm 0,50$ mg V; przy użyciu $1/25$ n SnCl_2 $\pm 0,15$ mg Cr oraz $\pm 0,40$ mg V.

ODDZIELANIE CHROMU, WANADU I MOLIBDENU.

W razie równoczesnej obecności chromu, wanadu i molibdenu uzyskanie dwóch skoków potencjałów podczas redukcji chlorkiem cynawym nie wystarcza do obliczeń zawartości żadnego z tych trzech pierwiastków. Konieczne w tym przypadku jest posiadanie jeszcze jednego skoku potencjału. Zadość temu celowi może uczynić potencjometryczne śledzenie selektywnego utleniania soli wanadowej na wanadynian za pomocą nadmanganianu potasu¹⁾ lub siarczanu cerowego²⁾. Pierwszy z nich daje jednak, jak to już stwierdzono³⁾ nikły skok potencjału. Próby wykonane

¹⁾ Kolthoff i Tomiček, loc. cit.

²⁾ N. H. Furman oraz H. H. Willard i Ph. Young, loc. cit.

³⁾ Zintl i Zaimis, Ztsch. angew. Chem. 41, 543 (1928).

przezemnie z siarczanem cerowym wykazały zgodnie z danymi H. H. Willard'a i Ph. Young¹⁾, iż utlenianie w roztworze zawierającym kwas solny nie daje wyników ilościowych. Z pozostałych znanych metod²⁾, jako najprostszą należało uważać postępowanie H. H. Willarda i Ph. Younga³⁾. Polega ono na selektywnym utlenieniu soli wanadylowej w kwaśnym roztworze zapomocą bromianu potasu, użytego w nadmiarze w obecności siarczanu amonu, który katalizuje rozkład nadmiaru odczynnika na brom, usuwany przez wygotowanie. W przygotowanym w ten sposób roztworze wymienieni autorzy miareczkują wanadynian, posługując się siarczanem żelazawym. Metodę tę w niniejszych badaniach przystosowałem do istniejących warunków doświadczalnych przez co stało się zbędne dodatkowe posługiwanie się drugim odczynnikiem miareczkującym.

Sposób postępowania przy oddzielaniu chromu, wanadu i molibdenu przedstawia się następująco.

Roztwór o początkowej objętości 50–100 cm³, zawierający 50% obj. czystego⁴⁾ kwasu siarkowego o stęż. 1:1, miareczkuje się w temperaturze 10–18° aż do osiągnięcia pierwszego skoku potencjału. Wówczas nie przerywając strumienia CO₂ dodaje się zwykłą ilość soli Mohra oraz taką objętość stęż. H₂SO₄, ażeby ogólna jego zawartość przy końcu miareczkowania wynosiła 35–40% objętościowych. Po podgrzaniu do temperatury 90–100° miareczkuje się w dalszym ciągu aż do uzyskania drugiego skoku potencjału. Otrzymany roztwór rozcieńcza się (po ochłodzeniu) w kolbie miarowej do objętości 100 wzgl. 200 cm³. Do 50 wzgl. 100 cm³ tego roztworu dodaje się w kolbie Erlenmayera 20 cm³ roztworu zawierającego 250 g siarczanu amonu w litrze wody, rozcieńcza się wodą oraz 50 cm³ roztworu zawierającego 2 g KBrO₃ (wolny od KClO₃) tak, aby ostateczna objętość wynosiła 60 cm³ na każde 5 cm³ zawartego w roztworze stęż. kwasu siarkowego. Następnie ogrzewa się w ciągu 10–15 minut aż do temp. 60°, poczem przepuszczając przez roztwór strumień CO₂, utrzymuje się go w ciągu 5 minut w temperaturze wrzenia, celem odpędzenia wydzielonego bromu. Roztwór ochłodzony do 40–50°, zadaje się 25 cm³ stęż. H₂SO₄ i w temperaturze około 60° miareczkuje się wanadynian chlorkiem cynawym. Ustalanie potencjałów w tej objętości jest nieco powolniejsze. W razie posługiwania się roztworem 1/25 n SnCl₂ należy wyznaczyć jeszcze drugie miano chlorku cynawego, miareczkując 10 cm³ 1/25 n K₂Cr₂O₇ w objętości 200 cm³,

1) H. H. Willard i Ph. Young, Ind. Eng. Chem. 20, 972 (1928).

2) Patrz rozdział: Oddzielanie chromu i wanadu.

3) H. H. Willard i Ph. Young, Ind. Eng. Chem. 20, 764 (1928).

4) Patrz uwagę na stronie 428.

przy zachowaniu zwykłych warunków kwasowości (50% obj. HCl oraz dodatek molibdenianu). Dodatkowe wyznaczenie miana potrzebne jest także i dla roztworu 1/10 n SnCl_2 , lecz tylko wtedy, jeżeli z powodu małej zawartości wanadu na uzyskanie ostatnio opisanego skoku potencjału zużywa się mniej niż 5 cm³ 1/10 n SnCl_2 . W tym wypadku przeprowadza się wyznaczenie miana zapomocą 5 cm³ 1/10 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Niezastosowanie polecanej tutaj korektury prowadzi do zbyt wysokich wyników na wanad.

Do obliczeń posługiwać się można następującymi wzorami:

1) dla obliczenia ilości chromu w miligramach:

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

2) dla obliczeń ilości wanadu w miligramach:

$$102 M' c$$

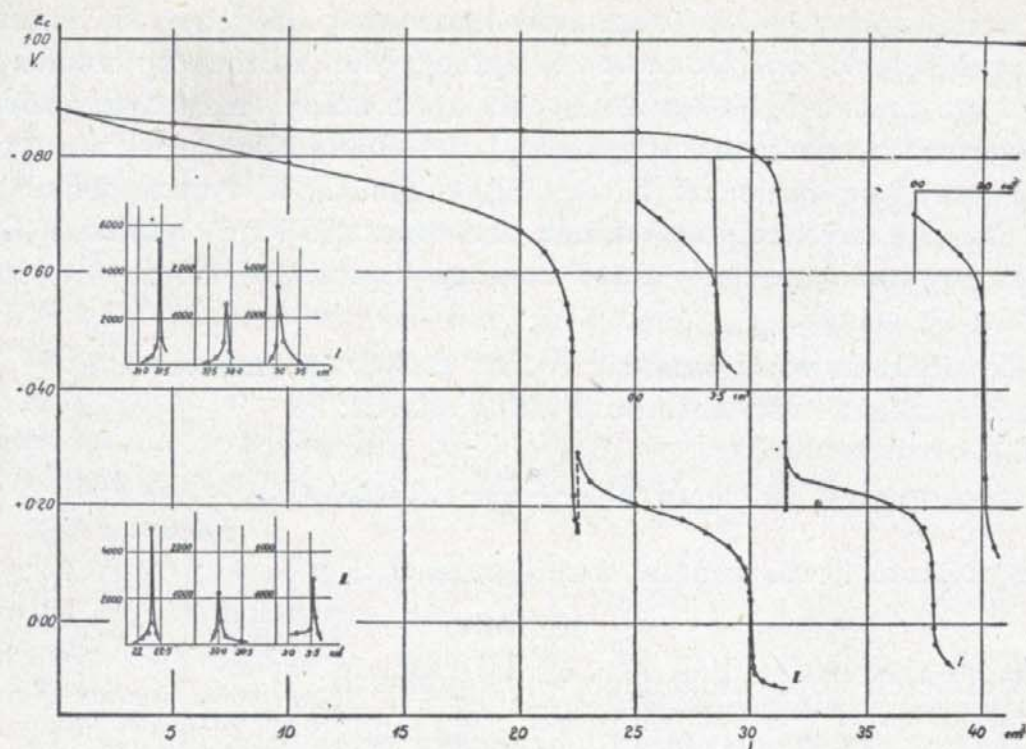
3) dla obliczeń ilości molibdenu w miligramach:

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

We wzorach tych c oznacza ilość cm³ odczynnika zużytego przy miareczkowaniu wanadu, utlenionego do wanadynianu, zaś M' dodatkowo w niektórych wypadkach wyznaczone w tym celu miano SnCl_2 . Reszta znaków posiada analogiczne znaczenie, jak we wzorach podanych przy oddzielaniu chromu od wanadu. Wyniki przedstawione są w tabl. 10, a rys. 8 objaśnia bliższy przebieg krzywych miareczkowania.

T a b l i c a 10.

L. b.	Zawart. Cr w mg		Różnica w mg	Zawart. V w mg		Różnica w mg	Zawart. Mo w mg		Różnica w mg	Roztwór miarecz. ~
	dana	znal.		dana	znal.		dana	znal.		
1	34,56	34,49	- 0,07	50,49	50,19	- 0,30	47,04	48,02	+ 0,98	1/10 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	1/25 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	"



Rys. 8.

Krzywa I odpowiada dośw. 3 z tabl. 10.

„ II „ „ 7 „ 10.

Wielkość popełnianych na chromie i wanadzie błędów jest tego samego rzędu, co przy oddzielaniu tych dwóch pierwiastków. Oznaczenie molibdenu obciążone jest nieco większym błędem, wynikającym z jego większego stosunkowo ciężaru atomowego.

OZNACZANIE CHROMU, WANADU I MOLIBDENU W STALI.

Opisana metoda potencjometryczna oznaczania i oddzielania chromu, wanadu i molibdenu nadaje się dobrze bez żadnych zmian do dokładnego i szybkiego oznaczania tych pierwiastków w stali.

Rozkład stali należy przeprowadzić w ten sposób, aby w ostatecznym wyniku otrzymać roztwór, zawierający Cr, V i Mo na najwyższym stopniu utlenienia, wolny od kwasu wolframowego i wszystkich metali ciężkich. Sposób, który niżej podaję, jest kombinacją dwu dla podobnych celów używanych metod¹⁾. Przedstawia on się następująco.

Próbkę stali (dokładnie rozdrobnioną) ogrzewa się w zlewce o pojemności 400–600 cm³ z roztworem HCl (30 cm³ stęż. kwasu + 10 cm³ H₂O), aż do wydzielenia się wolframu pod postacią czarnego proszku. Następ-

¹⁾ Lundell, Hoffman, Bright, Ind. Eng. Chem. **15**, 1064 (1923).
H. H. Willard i Ph. Young, Ibid. **20**, 769, 764, 972 (1928).
Zintl i Zaimis, Ztsch. angew. Chem. **41**, 543 (1928).

nie do gorącego roztworu dodaje się ostrożnie 8 cm³ HNO₃ (c. g. około 1,4), gotuje aż do zniknięcia w osadzie ciemnych ziarenek, dodając w razie potrzeby jeszcze 10 cm³ stęż. HCl i 3 cm³ stęż. HNO₃. Roztwór odparowany do objętości ok. 20 cm³ rozcieńcza się wrzącą wodą do objętości ok. 60 cm³ i po odstaniu osadu odsącza się kwas wolframowy (sączek hartowany), przemywając go 2% HCl.

Przesącz zagęszcza się możliwie najdalej na łaźni wodnej i otrzymany w ten sposób syrop przelewa się do tygla żelaznego, zawierającego 2–3 g granulowanego NaOH. Reakcja między sodą żrącą, a silnie jeszcze kwaśnym roztworem przebiega dzięki otaczającej granula powłoce wodorotlenków bardzo łagodnie. Pozostałą na parownicy resztę syropu przenosi się do tygla zapomocą możliwie małych ilości z początku stęż. HCl, potem wody. Zawartość tygla odparowuje się na łaźni wodnej i po osuszeniu w suszarce wyżarza słabo, celem rozłożenia ewentualnie obecnych azotanów¹⁾.

Pozostałość w tyglu po wymieszaniu stapia się z około 10 g nadtlenu sodu. Tygiel ochłodzony wodą wrzuca się do 100 cm³ 2n NaOH i ogrzewa aż do wylugowania stopu. Celem rozłożenia ewent. obecnych manganinów lub żelazianów dodaje się kilka cm³ 3% H₂O₂ i gotuje przez 10 minut. Osad wodorotlenków metali odsącza się na szklanym sączku i przemywa 2n NaOH. Wodorotlenki w tej metodzie uzyskane (można sączyć i przemywać bardzo szybko; nie odznaczają się one zarazem zdolnością do adsorpcji anjonów²⁾). Przesącz odparowuje się do objętości około 80–90 cm³, zobojętnia czystym kwasem siarkowym o stęż. 1:1³⁾ (ok. 10–15 cm³), zadaje równą objętością tegoż kwasu, przenosi następnie do kolby miarowej pojemności 200 cm³ i dopełnia do znaczka roztworem 25% H₂SO₄.

Do miareczkowania odbiera się próbkę 50 lub 100 cm³, postępując w dalszym ciągu, jak podano na str. 427 lub str. 430.

Dla obliczeń stosuje się poniższe wzory:

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

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

¹⁾ Jeżeli stal nie zawiera wolframu opisane dotychczas postępowanie odpada. Stal taką stapia się bezpośrednio z 5–10-krotną ilością wagową nadtlenu sodu, postępując w dalszym ciągu jak niżej opisano.

²⁾ Zintl i Zaimis, loc. cit.

³⁾ Patrz uwagę na str. 428.

$$^{\circ}/_{0} Mo = \frac{M(a - \frac{2cM'}{M})1920}{m \cdot i}$$

We wzorach tych m oznacza ciężar próbki w gramach, i ilość cm^3 pobranych do miareczkowania; reszta oznaczeń analogiczna, jak podano na str. 428.

Wyniki analiz dwu gatunków stali z zawartością wolframu, przedstawione są w tabl. 11.

T a b l i c a 11.
Roztwór miareczkujący $\sim 1/20$ n SnCl_2 .

	Ciężar próbki	Ilość cm^3 pobrana	Cr znalez.	Ilość Cr podana	V znalez.	Ilość V podana	Mo znalez.	Ilość Mo podana
I.	2,000 g	100	3,53%	3,54%	1,29%	1,20%	—	—
		100	3,52%		1,26%		—	
II.	2,000 g	100	4,24%	4,28%	1,79%	1,90%	2,72%	2,64%
		100	4,26%		1,83%		2,64%	

S t r e s z c z e n i e.

1. W pracy niniejszej zastosowano chlorek cynawy, jako łatwy do otrzymania, dogodny w przechowaniu i wystarczająco silny reduktor do potencjometrycznego oznaczania chromu, wanadu i molibdenu, oraz do rozdzielania tych pierwiastków od siebie.

2. Przy potencjometrycznym śledzeniu redukcji anjonów kwasu chromowego, wanadowego i molibdenowego otrzymuje się wyraźnie skoki potencjału, odpowiadające redukcji $\text{Cr}_{\text{VI}} \rightarrow \text{Cr}_{\text{III}}$, lub $\text{V}_{\text{V}} \rightarrow \text{V}_{\text{IV}}$, albo $\text{Mo}_{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}_{\text{V}}$.

3. W razie równoczesnej obecności chromu obok molibdenu otrzymuje się dwa skoki potencjału, odpowiadające kolejnym przejściom $\text{Cr}_{\text{VI}} \rightarrow \text{Cr}_{\text{III}}$, oraz $\text{Mo}_{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}_{\text{V}}$.

4. Oznaczanie wanadu i molibdenu obok siebie uskutecznia się dzięki uzyskaniu dwu skoków potencjału: jednego odpowiadającemu redukcji $\text{V}_{\text{V}} \rightarrow \text{V}_{\text{IV}}$, drugiego odpowiadającemu redukcji $\text{V}_{\text{IV}} \rightarrow \text{V}_{\text{III}}$ i $\text{Mo}_{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}_{\text{V}}$. Stwierdzono, że w nieobecność molibdenu, wskutek powolnej redukcji $\text{V}_{\text{IV}} \rightarrow \text{V}_{\text{III}}$, drugiego skoku nie otrzymuje się. Odczyn-

nikiem katalizującym tę reakcję jest molibden. Mechanizm katalizy wyjaśniono.

5. Korzystając z powyższego zjawiska, podano sposób oddzielania chromu od wanadu, polegający na dodaniu znanej ilości molibdenu.

6. Oddzielenie wszystkich trzech pierwiastków od siebie przeprowadzono, miareczkując wpierw roztwór chlorkiem cynawym do otrzymania dwu skoków potencjału: I. $\text{Cr}_{\text{VI}} \rightarrow \text{Cr}_{\text{III}} + \text{V}_{\text{V}} \rightarrow \text{V}_{\text{IV}}$ II. $\text{V}_{\text{IV}} \rightarrow \text{V}_{\text{III}} + \text{Mo}_{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}_{\text{V}}$. Zredukowany roztwór utlenia się następnie bromianem potasu, a utworzony wanadynian miareczkuje ponownie chlorkiem cynawym, uzyskując w ten sposób konieczny do obliczeń trzeci skok potencjału III. $\text{V}_{\text{V}} \rightarrow \text{V}_{\text{IV}}$.

7. Zmodyfikowano odpowiednio metody rozkładania stali i zastosowano chlorek cynawy do potencjometrycznego oznaczania w niej chromu, wanadu i molibdenu.

8. Uzyskana w ten sposób metoda odznacza się wysoką ścisłością. Sądzę, że jako jedyna szybka metoda miareczkowego oznaczania trzech omawianych pierwiastków, szczególnie nadawać się może do analizy technicznej.

Panu Prof. W. Jakóbowi za cenne wskazówki i rady, udzielane mi przy wykonywaniu niniejszej pracy, składam serdeczne podziękowanie.

Zakład Chemji Nieorganicznej
Politechniki Lwowskiej.

Zusammenfassung.

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

2. Bei der potentiometrischen Reduktion von Chrom-, Vanadin-, und 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.

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

4. Die Trennung von Vanadin 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. Gestützt auf diesem Umstand hat der Verfasser eine Methode zur Trennung von Chrom und Vanadin 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. $\text{Cr}_{\text{VI}} \rightarrow \text{Cr}_{\text{III}} + \text{V}_{\text{V}} \rightarrow \text{V}_{\text{IV}}$ II. $\text{V}_{\text{IV}} \rightarrow \text{V}_{\text{III}} + \text{Mo}_{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}_{\text{V}}$. Die reduzierte Lösung wird dann mittels Kaliumbromat oxydiert und das entstandene Vanadat mittels Stannochloridlösung titriert. Auf diesem Wege erhält man den zur Berechnung nötigen dritten Potentialsprung: III. $\text{V}_{\text{V}} \rightarrow \text{V}_{\text{IV}}$.

7. Der Aufschluss von Stahlproben wurde zweckmässig modifiziert, so dass Chrom, Vanadin und Molybdän mittels Stannochloridlösungen auf die dargestellte Weise potentiometrisch bestimmt werden können.

8. Das in dieser Abhandlung beschriebene 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.

Lwów.

Institut f. anorg. Chemie.
Technische Hochschule.
