2706

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS R. FRESENIUS
L. FRESENIUS

ZWEIUNDACHTZIGSTER BAND

MIT 46 ABBILDUNGEN IM TEXT

BIBLIOTEKA
Instytutów Technicznych
Uniwersytetu i Politechniki
we WROCŁAWIU

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1930

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 bewiesen[1]). 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 Chromchlorür[2]) und Titanosalzlösungen[3]) benutzt wurden. Bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen genügt, wie in folgendem dargetan 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 Titrationen in einer der von E. Zintl und G. Rienäcker[4]) angegebenen ähnlichen mit Kohlendioxyd abgeschlossenen Apparatur vorgenommen.

Das Potential der Titrationselektrode, einer 5 *ccm* langen Platindrahtspirale, wurde in üblicher Weise gegen eine n-Kalomelelektrode nach F. L. Hahn[5]), 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).

strony 46 – 59 pominięto

Volum dieser Säure versetzt, in einen Maßkolben von 200 *ccm* Inhalt übergeführt und mit 25 Vol.% Schwefelsäure[1]) 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:

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

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

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

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 *g*	Entnommenes Flüssigkeitsvolum	~ 0,05 n-$SnCl_2$ Cr Gefunden	Cr Angegeben	V Gefunden	V Angegeben	Mo Gefunden	Mo Angegeben
I	2,000	100 *ccm*	3,53 %	3,54 %	1,29 %	1,20 %	—	—
		100 „	3,52 „		1,26 „		—	
II	2,000	100 „	4,24 „	4,28 „	1,79 „	1,90 „	2,72 %	2,64 %
		100 „	4,26 „		1,83 „		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 $Cr_{VI} \longrightarrow Cr_{III}$, $V_V \longrightarrow V_{IV}$ oder $Mo_{VI} \longrightarrow Mo_V$ entsprechen.

[1]) s. die Anmerkung auf S. 55.

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

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. $Cr_{VI} \longrightarrow Cr_{III} + V_{V} \longrightarrow V_{IV}$. II. $V_{IV} \longrightarrow V_{III} + Mo_{VI} \longrightarrow Mo_{V}$. 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. $V_{V} \longrightarrow V_{IV}$.

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.*