Über die Anwendung einiger organischer Säuren zur Bestimmung von Vanadin.

Von

PHILIP E. BROWNING und RICHARD J. GOODMAN.¹

In einer früheren Arbeit² hat der eine von uns eine Methode für die Bestimmung des Vanadins veröffentlicht, bei der Weinsäure angewendet wurde, um die Vanadinsäure zu Vanadintetroxyd zu reduzieren. Die Methode ist in kurzen Zügen die folgende:

Abgemessene Volumina einer Ammoniumvanadatlösung, deren Gehalt durch Verdampfen abgemessener Mengen und Wägen des Rückstandes bestimmt war, wurden mit Weinsäure im Überschufs gekocht, bis die auftretende tiefblaue Farbe die Reduktion der Vanadinsäure zu Vanadintetroxyd anzeigte. Nach dem Abkühlen wurde die saure Flüssigkeit schwach mit Natriumbikarbonat übersättigt, zu der alkalischen Lösung ein Überschufs einer titrierten Jodlösung hinzugefügt und dann ca. 1 Stunde stehen gelassen, bis keine weitere Entfärbung der Jodlösung eintrat.³ Das überschüssige Jod wurde mit einer titrierten Lösung von arseniger Säure zurückgenommen und schliesslich unter Stärkezusatz mit Jod auf blau zurücktitriert.

Die ganze angewendete Jodmenge, vermindert um den der arsenigen Säure entsprechenden Betrag, giebt die für die Oxydation von V_2O_4 zu V_2O_5 nötige Jodmenge, woraus nach der folgenden Gleichung das vorhandene Vanadin berechnet werden kann.

Die vorliegende Arbeit ist zum Teil eine Anwendung der beschriebenen Methode auf die Bestimmung von Vanadin in Gegenwart von Molybdän und Wolfram.

Der Gehalt der verwendeten Ammoniumvanadatlösung wurde durch Verdampfen gemessener Volumina und Glühen des Rückstandes unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure durch Wägung

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

² *Diese Zeitschr.* 7, 158.

³ Man nimmt die ganze Operation am besten in kleinen Erlenmeyerkolben, die mit paraffingetränkten Stopfen versehen sind, vor.

bestimmt. Das Mittel einiger gut übereinstimmender Versuche wurde als der Titer der Lösung angenommen. Unsere erste Versuchsreihe umfaßt Vanadinbestimmungen nach der beschriebenen Methode, dem natürlichen Ausgangspunkt für die weiteren Arbeiten. Die Resultate folgen in der Tabelle.

No.	Angewandte Menge V_2O_5 g	Gefundene V_2O_5 g	Fehler g	Angewandte Menge Weinsäure g
1	0.1621	0.1618	-0.0003	2
2	0.1620	0.1624	+0.0004	2
3	0.1614	0.1622	+0.0008	2
4	0.1619	0.1606	-0.0013	1
5	0.1604	0.1597	-0.0007	2
6	0.1618	0.1615	-0.0003	3
7	0.1298	0.1305	+0.0007	1
8	0.1294	0.1297	+0.0003	1
9	0.1618	0.1618	±0.0000	2
10	0.2588	0.2575	-0.0013	3
11	0.2722	0.2726	+0.0004	2
12	0.3273	0.3269	-0.0004	2

Im Anschluß an diese Versuche behandelten wir eine Lösung von Natriumwolframat ebenso, wie vorher die Vanadatlösung. Wir fanden, daß durch das Kochen mit Weinsäure keine Reduktion der Wolframsäure stattfand; denn bei der Rücktitration mit arseniger Säure ergab sich, daß die verbrauchte Menge genau der zuerst zugesetzten Jodlösung äquivalent war, daß also kein Jodverbrauch stattgefunden hatte. Demgemäß wurde eine Reihe Bestimmungen von Vanadin in Gegenwart von Wolfram gemacht, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

No.	Angewandte V_2O_5 g	Gefundene V_2O_5 g	Fehler g	Natrium- wolframat g	Weinsäure g
1	0.1618	0.1615	-0.0003	1	3
2	0.1615	0.1606	-0.0009	1	3
3	0.1618	0.1624	+0.0006	1	3
4	0.1619	0.1624	+0.0005	1	3
5	0.1627	0.1623	-0.0004	1	3
6	0.1621	0.1624	+0.0003	1	4
7	0.2587	0.2574	-0.0013	1	4
8	0.2587	0.2589	-0.0002	1	4

Die erhaltenen Resultate zeigen, daß bei der Bestimmung von Vanadin in Gegenwart von Wolfram nach der beschriebenen Methode dies letztere Element in keiner Weise einen störenden Einfluß ausübt.

Bei dem Versuche jedoch, die Bestimmung in gleicher Weise in Gegenwart von Molybdän — als Ammonmolybdat anwesend — vorzunehmen, waren die Ergebnisse mit großen Fehlern behaftet; und einige allein mit Molybdän angestellte Versuche zeigten, daß die Molybdänsäure beim Kochen mit Weinsäure ziemlich stark reduziert wird. Die in der folgenden Tabelle enthaltenen Zahlen lassen dies erkennen. Bei den Versuchen 3, 4 und 5 wurden die Lösungen nicht mit der Weinsäure gekocht, sondern nur auf dem Wasserbade erwärmt, ohne daß dadurch jedoch die Reduktion des Molybdäns merklich vermindert wurde.

No.	Angewandte V_2O_5 g	Gefundene V_2O_5 g	Fehler g	Ammonium- molybdat g	Weinsäure g
1	0.1620	0.1790	+0.0170	1	2
2	0.1624	0.1619	−0.0005	1	2
3	0.1294	0.1416	+0.0253	1	2
4	0.1296	0.1361	+0.0065	1	2
5	0.1291	0.1312	+0.0021	1	2
6	0.1293	0.1324	+0.0031	1	2
7	0.1636	0.1760	+0.0124	1	2
8	0.1640	0.1724	+0.0084	1	2
9	0.1622	0.1624	+0.0002	1	3
10	0.1622	0.1632	+0.0010	1	3
11	0.1619	0.1879	+0.0260	1	3
12	0.1292	0.1360	+0.0068	1	3
13	0.1860	0.1917	+0.0057	1	3
14	0.3274	0.3733	+0.0459	1	4
15	0.2324	0.2383	+0.0059	1	4

In der nun folgenden Versuchsreihe wurde die Einwirkung der Weinsäure auf V_2O_5 in der Kälte untersucht. Es ergab sich, daß die Reduktion auch in diesem Falle vollständig war, wenn die Weinsäure in großem Überschuß vorhanden und in konz. Lösung längere Zeit einwirken konnte. Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Bestimmungen sind zur Bestätigung dieser Angaben ausgeführt.

No.	Angewandte V_2O_5 g	Gefundene V_2O_5 g	Fehler g	Zeit der Ein- wirkung in Tagen	Wein- säure g	Gesamt- volum cem
1	0.1646	0.1649	+0.0003	1	4	25
2	0.1640	0.1606	-0.0034	1	4	65
3	0.1293	0.1264	-0.0029	2	3	55
4	0.1633	0.1628	-0.0005	2	4	65
5	0.1293	0.1288	-0.0005	3	2.5	50
6	0.1298	0.1299	+0.0001	3	2.5	50
7	0.1295	0.1279	-0.0016	3	3	55
8	0.1617	0.1597	-0.0020	4	2	70
9	0.1623	0.1622	-0.0001	4	3	80

Lösungen von Natriumwolframat und Ammoniummolybdat, die 1—4 Tage mit verschiedenen Mengen von Weinsäure standen, zeigten keine Spur von Reduktion der Metallsäuren.

Demzufolge wurde nun eine Reihe von Vanadinbestimmungen in Gegenwart von Molybdän und Wolfram ausgeführt, bei denen die Weinsäure in der Kälte 1—4 Tage¹ zur Einwirkung gelangte. Es mag hierbei bemerkt werden, daß die Resultate beim eintägigen Stehen mit 5 g Weinsäure meistens vollständig zufriedenstellend sind, und daß jedoch auch eine längere Einwirkung keine nachweisbare Reduktion der Molybdänsäure hervorruft.

No.	Angew. V_2O_5 g	Gefund. V_2O_5 g	Fehler g	Ammon- molybdat g	Natrium- wolframat g	Zeit in Tagen	Gesamt- volumen cem	Wein- säure g
1	0.1552	0.1558	+0.0006	—	—	1	25	5
2	0.1289	0.1301	+0.0012	—	—	1	25	5
3	0.2583	0.2587	+0.0004	—	—	1	50	5
4	0.1293	0.1299	+0.0006	1.0	—	1	25	6
5	0.2582	0.2591	+0.0009	1.0	—	1	50	6
6	0.2582	0.2588	+0.0006	1.0	—	1	50	5
7	0.1297	0.1308	+0.0011	1.0	—	1	25	5
8	0.1291	0.1289	-0.0002	—	1	1	25	6
9	0.2582	0.2568	-0.0014	—	1	1	50	5
10	0.1293	0.1299	+0.0006	1.0	1	1	25	8

¹ Einige dieser Versuche, bei denen die Weinsäure nach der Tabelle 1 Tag einwirkte, haben thatsächlich nur 15 Stunden, von 6 Uhr Nachmittags bis 9 Uhr Morgens, gedauert.

No.	Angew. V ₂ O ₅ g	Gefund. V ₂ O ₅ g	Fehler g	Ammon- molybdat g	Natrium- wolframat g	Zeit in Tagen in	Gesamt- volumen ccm	Wein- säure g
11	0.2582	0.2579	-0.0003	1.0	1.0	1	50	5
12	0.1550	0.1538	-0.0012	—	—	2	25	5
13	0.1556	0.1545	-0.0011	—	—	2	25	5
14	0.1289	0.1296	+0.0007	—	—	2	25	5
15	0.1549	0.1527	-0.0022	0.5	—	2	25	5
16	0.1553	0.1548	-0.0005	1.0	—	2	25	5
17	0.1556	0.1554	-0.0002	1.0	—	2	25	5
18	0.1293	0.1310	+0.0017	1.0	—	2	25	6
19	0.1295	0.1299	+0.0004	—	1.0	2	25	6
20	0.1293	0.1289	-0.0004	1.0	1.0	2	25	7
21	0.1293	0.1301	+0.0008	—	—	3	25	5
22	0.1289	0.1299	+0.0010	0.5	—	3	25	5
23	0.1293	0.1292	-0.0001	1.0	—	3	25	7
24	0.1556	0.1567	+0.0011	1.0	—	3	30	5
25	0.1291	0.1289	-0.0002	1.0	1.0	3	25	7
26	0.1550	0.1557	+0.0007	—	—	4	25	5
27	0.1554	0.1557	+0.0003	1.0	—	4	25	5
28	0.1556	0.1557	+0.0001	0.5	—	4	25	5

FRIEDHEIM und ROSENHEIM¹ haben gezeigt, daß Vanadinsäure durch Kochen mit Oxalsäure zu Vanadintetroxyd reduziert wird. Die Reduktion ist so vollständig, daß sie darauf eine Bestimmungsmethode für Vanadinsäure gegründet haben, die sogar in Gegenwart von Wolfram und Molybdän anwendbar ist, weil diese Metallsäuren durch Oxalsäure keine Reduktion erleiden. —

Die Oxalsäure wird hierbei oxydiert und eine bestimmte Menge Kohlensäure, gemäß der folgenden Gleichung entwickelt:

Diese Kohlensäure fangen die Verfasser in geeigneten Apparaten durch Kalilauge auf und bringen sie zur Wägung. Aus ihrem Gewicht wird dann die ursprünglich vorhandene Menge der Vanadinsäure berechnet.

Wir haben diese Methode dahin abgeändert, daß wir die nach dem Kochen mit Oxalsäure erhaltene Lösung mit einer titrierten Jodlösung genau so, wie wir es am Anfang dieser Arbeit bei der durch Weinsäure reduzierten Lösung beschrieben haben, behandelten.

¹ Diese Zeitschr. 1, 312.

Die in der folgenden Tabelle aufgezeichneten Resultate sind meistens vollkommen befriedigend und unsere Methode hat vor der von FRIEDHEIM und ROSENHEIM den Vorzug der gröfseren Einfachheit, da sie die Anwendung des Kaliapparates unnötig macht.

No.	Angewandte V_2O_5 g	Gefundene V_2O_5 g	Fehler g	Oxalsäure g	Ammon- molybdat g	Natrium- wolframat g
1	0.1806	0.1803	-0.0003	1		
2	0.1950	0.1955	+0.0005	1		
3	0.1959	0.1955	-0.0004	1		
4	0.1950	0.1959	+0.0009	1		
5	0.1954	0.1977	+0.0023	1		
6	0.1956	0.1960	+0.0004	1		
7	0.1956	0.1964	+0.0008	1		
8	0.1956	0.1957	+0.0001	1		
9	0.3900	0.3899	-0.0001	2		
10	0.3897	0.3917	+0.0020	2		
11	0.3903	0.3905	+0.0002	2		
12	0.1954	0.1959	+0.0005	2	1	
13	0.1957	0.1960	+0.0003	2	1	
14	0.1954	0.1961	+0.0007	2	1	
15	0.1806	0.1818	+0.0012	3	—	
16	0.1807	0.1827	+0.0020	3	—	
17	0.1809	0.1803	-0.0006	3	1	
18	0.1956	0.1961	+0.0005	3	—	1
19	0.3611	0.3617	+0.0006	5	—	—
20	0.3616	0.3626	+0.0010	5	1	—

Da sich die Anwendung von Wein- und Oxalsäure für die Bestimmung von Vanadinsäure bewährt hatte, so verstand es sich von selbst, auch die Citronensäure in derselben Weise zu benutzen, um das Studium des Verhaltens dieser Klasse von organischen Säuren gegen Vanadinsäure abzuschliessen. Die Reduktion erfolgt auch in diesem Falle leicht und schnell; die Oxydation durch Jod dagegen geht langsamer als in Gegenwart der Alkali-oxalate und -tartrate vor sich. Bei der Anwendung von Oxalsäure genügt zu ihrer Vollendung eine Viertelstunde; die Gegenwart des Tartrats erfordert etwa 30—40 Minuten zur Entfärbung der Jodlösung, während beim Citrat eine volle Stunde hierzu nötig ist.

Ein grosser Überschuss von Oxal- oder Weinsäure scheint die Resultate nicht zu beeinflussen; hingegen ist es ratsam, zu grosse Mengen von Citronensäure zu vermeiden, da hierdurch die Resultate

leicht zu hoch ausfallen. Es muß noch bemerkt werden, daß bei den folgenden Versuchen nie mehr als 1—2 g Citronensäure angewendet wurden, außer in dem Falle, wo Ammoniummolybdat oder Natriumtartrat anwesend war, weil ein Teil der Basen sich mit der freien Säure verband.

No.	Angewendete V_2O_5 g	Gefundene V_2O_5 g	Fehler g	Citronen- säure g	Ammon- molybdat g	Natrium- wolframat g
1	0.1956	0.1956	± 0.0000	1		
2	0.3905	0.3921	$+0.0016$	2		
3	0.1960	0.1960	± 0.0000	1		
4	0.1953	0.1960	$+0.0007$	1		
5	0.2088	0.2082	-0.0006	2		
6	0.2100	0.2098	-0.0002	2		
7	0.2092	0.2107	$+0.0015$	1		
8	0.2092	0.2107	$+0.0015$	2		
9	0.2096	0.2082	-0.0014	2	0.5	
10	0.2099	0.2116	$+0.0017$	3	0.5	—
11	0.2005	0.2101	$+0.0006$	2	—	0.5
12	0.2099	0.2095	-0.0004	3	—	0.5

Nach den obigen Ausführungen gestaltet sich demnach die Bestimmung der Vanadinsäure unter Anwendung von Oxal-, Wein- oder Citronensäure mit kurzen Worten folgendermaßen: Zu der Lösung des Vanadats, die Molybdän und Wolfram enthalten kann, wird für jedes zehntel Gramm der zu untersuchenden Substanz annähernd 1 g der Säure hinzugefügt. Die Lösung wird zum Kochen erhitzt — ausgenommen, wenn bei Gegenwart von Molybdänsäure zur Reduktion Weinsäure verwendet wurde, in welchem Falle sie in der Kälte 15—20 Stunden stehen gelassen wird. Zu der erkalteten Flüssigkeit werden für jedes Gramm der angewendeten Säure 5 g Kaliumbikarbonat und sodann ein kleiner Überschufs von Jodlösung hinzugefügt. Das Gemisch bleibt stehen, bis keine weitere Entfärbung des Jods mehr wahrnehmbar ist. Das überschüssige Jod wird mit arseniger Säure zerstört, Stärke hinzugefügt und mit Jod auf blau zurücktitriert. Die Gesamtjodmenge, vermindert um das der arsenigen Säure entsprechende Äquivalent, gestattet die Berechnung des ursprünglich vorhandenen Vanadins.

Wir haben es vorteilhaft gefunden, zuerst, wenn es sich um die

Bestimmung einer unbekannten Vanadatlösung handelt, eine annähernde Bestimmung zu machen, um hieraus die Mengen der für die folgenden Versuche nötigen Säure- und Jodmengen zu ermitteln.

Jedoch haben wir auch bei manchen Bestimmungen einen großen Überschufs von Säure und von Jod verwendet, ohne einen besonders ungünstigen Einfluß auf die Resultate wahrzunehmen. Immerhin scheinen unter diesen Umständen die Werte etwas zu hoch auszufallen, was sich bei Befolgung aller angegebenen Vorschriften vollständig vermeiden läßt.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. September 1896.