Die Anwendung des Zinks zur Reduktion bei der Bestimmung von Vanadinsäure.

Von

F. A. GOOCH und R. D. GILBERT.¹

Die Reduktion der Vanadinsäure zu Vanadintetroxyd für die titrimetrische Bestimmung mit Kaliumpermanganat wird gewöhnlich mit Schwefeldioxyd oder mit Schwefelwasserstoff ausgeführt. Die einfachere Behandlung mit Zink in saurer Lösung ist nicht direkt anwendbar, weil die Vanadinsäure unter diesen Verhältnissen in unregelmäßiger Weise annähernd bis zum Dioxyd reduziert wird, wie zuerst CZUDNOWICZ² gezeigt hat. Die im folgenden mitgeteilten Versuche hatten den Zweck, eine zuverlässige Methode ausfindig zu machen, um das durch Zink in saurer Lösung resultierende Reduktionsprodukt der Vanadinsäure mit Sicherheit in vierwertiges Vanadin überzuführen. Wenn dies möglich ist, so könnte das für die Vorbereitung von Eisensalzen zur Titration mit Kaliumpermanganat so wertvolle Reduktionsmittel zu dem gleichen Zwecke auch für die Bestimmung der Vanadinsäure in ihren Salzen Verwendung finden.

Die Anwendung von Zink zur Reduktion erfolgt am zweckmäßigsten in der folgenden Weise:³ Das eingezogene Ende eines Glasrohres von 2 cm innerem Durchmesser und 50 cm Länge wird an einen Hahn angeschmolzen, an dem andererseits ein Rohr von 0.5 cm innerem Durchmesser und 24 cm Länge sitzt. In die Verengung des weiteren Rohres wird ein Stück Platindrahtnetz gelegt und auf dieses eine etwa 2 cm starke Schicht von Glaswolle; diese

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Ann. Phys.* **120** (1863), 39.

³ Beschrieben in BLAIRS *Chemical Analysis of Iron* (1902), S. 93.

bedeckt man schliesslich mit einer ca. 40 cm hohen Säule von amalgamierten Zinkstücken, die so groß sind, daß sie durch ein Sieb mit 8 Maschen auf den Zentimeter hindurchgehen. Das engere Rohr geht durch einen Gummistopfen auf einem Vakuumkolben hindurch; der letztere steht durch einen Druckregulator mit einer Luftpumpe in Verbindung. Bei der Benutzung des Apparates wird zunächst die Pumpe in Gang gesetzt und der Regulator so eingestellt, daß etwa ein Unterdruck von 20 cm Wasser entsteht. Hierauf wärmt man das Zink durch Einsaugen von heißem destillierten Wasser und 100 ccm heißer einprozentiger Schwefelsäure an und läßt dann die zu reduzierende Vanadinlösung in kleinen Portionen durch das Zink eintreten, abwechselnd mit kleinen Portionen einprozentiger Schwefelsäure (ca. 100 ccm im ganzen). Schliesslich wäscht man das Zink noch mit etwa 100 ccm der verdünnten Säure und etwa 250 ccm destilliertem Wasser. Während der ganzen Operation muß das Zink von Flüssigkeit bedeckt bleiben, so daß es nicht mit der Luft in Berührung kommt.

Die lavendelblaue Flüssigkeit im Kolben enthält Vanadindioxyd; sie nimmt, wie Roscoe¹ gezeigt hat, beim Durchleiten eines Luftstromes die blaue Farbe der Vanadintetroxydlösungen an. Die ersten Versuche, einen gut definierten Oxydationszustand zu erreichen, wurden im Anschluß an Roscoes Beobachtung gemacht. Wir behandelten die im Kolben gesammelte Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen und bei wechselnder Zeitdauer mit Luft und titrierten sie sodann nach dem Erwärmen auf 80° mit $\frac{1}{20} n$ -Kaliumpermanganatlösung, die gegen $\frac{1}{20} n$ -Arsentrioxydlösung eingestellt war.

Diese sehr genaue Methode zur Einstellung der Permanganatlösung führten wir derart aus, daß eine passende Menge (43 ccm) der Permanganatlösung zu einer mit 3 ccm Schwefelsäure (1 : 1) angesäuerten Jodkaliumlösung (3 g KJ) in einer mit Hahntrichter versehenen Flasche gegeben, in diese sodann titrierte $\frac{1}{20} n$ -Arsentrioxydlösung im Überschuß hineingelassen und nach dem Neutralisieren mit saurem Kaliumkarbonat unter Stärkezusatz mit Jod zurücktitriert wurde.

Bei Blindversuchen mit dem Reduktionsrohr wurde gefunden, daß der Farbumschlag in der sauren Lösung schon nach Zusatz von 0.2 ccm Kaliumpermanganat erfolgte; diese Korrektion ist be-

¹ *Ann. Chem. Pharm.*, Suppl. 6 (1868), 93.

dingt durch Spuren von Eisen in dem angewandten Zink und durch das grofse Volumen der Lösung; sie wurde bei allen Vanadinbestimmungen in Rechnung gezogen. Für unsere Versuche benutzten wir Ammoniummetavanadat, und zwar ein Präparat mit 76.66 % V_2O_5 , dessen Gehalt nach HOLVERSCHEITS jodometrischer Methode festgestellt worden war.¹

Die Resultate einiger Versuche, die Oxydation der reduzierten Lösungen zu Tetroxyd unter sehr günstigen Verhältnissen durch Luft zu bewirken, sind in Tabelle I zusammengestellt. Obgleich nun dem Anscheine nach die Oxydation durch Luft glatt bis zu Ende verläuft, so erkennt man doch aus den Zahlen, daß die völlige Umwandlung der niedrigen Oxyde in Tetroxyd nur langsam und in wenig sicherer Weise nach dem angegebenen Verfahren erfolgt, so daß dasselbe nicht als Basis einer zuverlässigen und schnellen quantitativen Methode dienen kann.

Tabelle I.

Zeitdauer der Behandlung mit Luft (Minuten)	Temperatur in ° C.	Angew. V_2O_5 g	Gef. V_2O_5 (mit $KMnO_4$) g	Fehler g
75	56—28	0.0767	0.0778	+ 0.0011
75	60—29	0.0767	0.0805	+ 0.0038
75	48—29	0.0767	0.0829	+ 0.0062
75	*100	0.0767	0.0772	+ 0.0005
75	*100	0.0767	0.0769	+ 0.0002

* Die Lösung wurde in dem angegebenen Intervall zweimal zum Kochen erhitzt.

Die Einwirkung des molekularen Luftsauerstoffs ist offenbar nicht hinreichend, um alle niedrigen Oxyde in saurer Lösung vollständig in nicht allzu langer Zeit in Vanadintetroxyd überzuführen; die üblichen Oxydationsmittel aber bewirken auch eine höhere Oxydation des Tetroxyds. Wir haben nun gefunden, daß Silberoxyd und Silbersalze zwar die niedrigen Oxyde angreifen, das Tetroxyd jedoch unverändert lassen. Silbersulfat scheint das geeignetste Salz für die Oxydation der reduzierten Lösung zu sein.

Bei unseren Versuchen mit Silbersulfat wurde die Vanadinsäurelösung in dem Reduktionsrohr genau in der beschriebenen

¹ Inaug.-Diss., Berlin 1890, S. 49.

Weise behandelt; nur wurde vor Beginn des Versuches der Aufnahmekolben mit Silbersulfatlösung beschickt. Bei den ersten sechs Versuchen wandten wir 100 ccm, bei den zwei letzten je 300 ccm gesättigte Silbersulfatlösung an. Der Kolbeninhalt wurde gekocht und dann durch Asbest in einem Filtriertiegel filtriert. Nach dem nochmaligen Erhitzen der Lösung (ca. 700 ccm) zum Sieden wurde mit $\frac{1}{20}n$ -Kaliumpermanganat titriert. Wenn die reduzierte Vanadinlösung aus dem Reduktionsrohr in die Silberlösung eintritt, so erfolgt Abscheidung von fein verteiltem metallischen Silber in Form von Schlamm; kocht man dann jedoch die Mischung auf, so vereinigt sich das ganze Silber zu einer schwammigen Masse, so daß man ohne Filtration titrieren könnte, wenn nicht schwammförmiges Silber von Permanganat leicht angegriffen würde.¹

Tabelle II.

Angew. V_2O_5 g	Verbraucht: $KMnO_4$ in ccm	Gef. V_2O_5 g	Fehler g
0.0767	17	0.0770	+0.0003
0.0767	17.04	0.0771	+0.0004
0.0767	17.05	0.0772	+0.0005
0.0767	16.96	0.0768	+0.0001
0.0767	16.98	0.0769	+0.0002
0.0767	17	0.0770	+0.0003
0.1918	42.9	0.1942	+0.0024
0.1918	42.7	0.1933	+0.0015

Aus den hier zusammengestellten Ergebnissen ist zu erkennen, daß die Methode für geringere Vanadinmengen übereinstimmende und zuverlässige Werte gibt. Die größeren Abweichungen bei den beiden letzten Versuchen sind wahrscheinlich dadurch veranlaßt, daß es schwierig ist, den Umschlag in Rot als Endreaktion zu erkennen, wenn die rötlich-gelbe Färbung vorhanden ist, die in Gegenwart beträchtlicher Vanadinsäuremengen auftritt. Diese Schwierigkeit ist mit der Titration von größeren Mengen Vanadin durch Permanganat unlösbar verknüpft.

¹ GILES, *Chem. News* 15 (1867), 204; OTTO VON DER PFORDTEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 3375; FRIEDHEIM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 2554.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1903.