

quantitativ in den Eisenniederschlag über, der im Filtrat der Wolframsäure durch Ammoniak ohne Anwendung eines Überschusses erhalten wird (empfindliches Lackmuspapier muss schwach rot gefärbt bleiben). Der Eisenniederschlag wird durch Auswaschen von den Natriumsalzen befreit, auf dem Filter in warmer 50 % iger Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und mit Salzsäure wieder aufgenommen; man erhält so den gesamten Rest der Wolframsäure. Die Trennung von der Kieselsäure erfolgt nach einer der bekannten Methoden<sup>1)</sup>, Eisenoxyd ist nur in Spuren vorhanden.

Man kann sich von der vollständigen Abscheidung der Wolframsäure überzeugen, indem man das nach Abscheidung des Eisens erhaltene Filtrat auf etwa 200 *ccm* eindampft und in der Kälte mit 1—2 *ccm* einer verdünnten Titantrichloridlösung versetzt. Ergibt sich eine schwache Blaufärbung, so können die nicht gefällten Spuren von Wolframsäure kolorimetrisch bestimmt werden.<sup>2)</sup>

**Eine neue maßanalytische Bestimmung des Molybdäns und des Vanadins im Stahl** hat A. Travers<sup>3)</sup> vorgeschlagen. Die rasch ausführbaren Methoden beruhen auf der Reduktion der Molybdänsäure bzw. der Vanadinsäure durch eine eingestellte Titantrichloridlösung. Die letztere wird bekanntlich aus einer salzsauren Titanchloridlösung<sup>4)</sup> durch Reduktion mittels Zinks hergestellt und ihr Wirkungswert durch Titration mit einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt bestimmt.

Der Stahl wird in konzentrierter Salzsäure oder besser in Schwefelsäure (1:20) gelöst, das Eisen mit gepulvertem Kaliumpermanganat ohne Anwendung eines Überschusses oxydiert und die Lösung zur Abscheidung des Eisens in überschüssige, kochende Kalilauge eingegossen. Die Bestimmung des Molybdäns wird hierauf in einem aliquoten Teil der Lösung ausgeführt. Man macht die etwas verdünnte Lösung mit Salzsäure schwach sauer, sodass in 100 *ccm* Flüssigkeit etwa 1 *ccm* freie Salzsäure vorhanden ist, und reduziert nach dem Abkühlen mit überschüssiger Titantrichloridlösung (1 *ccm* etwa 0,001 g Fe entsprechend). Der Überschuss wird sodann mit einer Eisenchloridlösung, welche etwa 1 g Fe in 1 l enthält, bei Gegenwart von KCNS oder NH<sub>4</sub>CNS zurückbestimmt. Der Indikator darf jedoch aus dem weiter unten angegebenen Grunde erst nach der Reduktion zugegeben werden. Der Umschlag ist schärfer, wenn man etwas mehr FeCl<sub>3</sub> bis zur schwach roten Färbung hinzugibt und mit einigen Tropfen TiCl<sub>3</sub> wieder bis zu dem charakteristischen Goldgelb zurückgeht.

---

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft 48, 189 (1909). — <sup>2)</sup> Vergl. S. 462. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 165, 362 (1917) und 166, 289 (1918). — <sup>4)</sup> Titanchloridlösung wird in bequemer Weise nach einem Verfahren von Demarçay<sup>5)</sup> erhalten, indem man die Dämpfe von Tetrachlorkohlenstoff über auf 450° C erhitzten Rutil leitet; das in einer Vorlage aufgefangene Destillat lässt sich nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure durch Dekantation leicht von dem mitgerissenen Tetrachlorkohlenstoff befreien. — <sup>5)</sup> Camboulives, Thèse de Pharmacie, (1910).

Die Reduktion vollzieht sich bei einem Gehalt von weniger als 0,050 g Mo in 1 l und einer Säurekonzentration, welche etwa 1 *ccm* freier HCl in 100 *ccm* Flüssigkeit entspricht, nach der Gleichung:  $2 \text{MoO}_3 = \text{Mo}_2\text{O}_5 + \text{O}$ . Unter den angegebenen Bedingungen ist die Oxydation des  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  durch  $\text{FeCl}_3$  unmerkbar. Überschreitet jedoch der Gehalt der Flüssigkeit an Molybdän oder Salzsäure die obigen Grenzen, so ist die oxydierende Wirkung des  $\text{FeCl}_3$  auf  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  beträchtlicher; für Ferromolybdän ist die Methode daher nicht geeignet. Bei einem Molybdängehalt des Stahls von etwa 1 % lässt sich eine relative Genauigkeit von etwa 0,02 % erreichen.

Der Grund, warum der Indikator erst nach beendeter Reduktion zugegeben werden darf, liegt in der bekannten Farbenreaktion des Rhodankaliums auf Molybdän.  $\text{MoO}_3$  gibt mit KCNS keine Färbung, fügt man jedoch 2 bis 3 Tropfen einer verdünnten Titantrichloridlösung hinzu, so entsteht eine hochrote Färbung; durch weiteren Zusatz einiger Tropfen  $\text{TiCl}_3$  geht die Färbung in Blutrot über, wenn die Menge des Mo mehr als einige Zehntel *mg* beträgt. Die Färbung verschwindet nach einigen Minuten und geht schliesslich in Goldgelb über. Auf erneuten Zusatz von  $\text{TiCl}_3$  treten wieder dieselben Erscheinungen auf und erst, wenn alle  $\text{MoO}_3$  in  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  übergeführt ist, findet keine Farbenänderung mehr statt und die Flüssigkeit bleibt goldgelb. Gibt man daher KCNS vor der Bestimmung hinzu, dann wird sich die beendete Reduktion wegen der langsamen Abnahme der Rotfärbung nur schwer erkennen lassen. Will man dagegen Spuren von Mo nachweisen, dann gibt man KCNS vor dem  $\text{TiCl}_3$  hinzu, denn die Zunahme der Färbung bei dem allmählichen Zusatz von  $\text{TiCl}_3$  ist charakteristisch und ermöglicht den Nachweis von weniger als 0,0001 g Mo in 500 *ccm* Flüssigkeit.

Bei der Bestimmung des Vanadins wird die  $\text{V}_2\text{O}_5$  durch  $\text{TiCl}_3$  zu  $\text{V}_2\text{O}_4$  reduziert. Unter den bei der Bestimmung des Mo angegebenen Bedingungen findet eine Oxydation des  $\text{V}_2\text{O}_4$  durch  $\text{FeCl}_3$  nicht statt, sodass sich das überschüssige  $\text{TiCl}_3$  mit  $\text{FeCl}_3$  unter Zusatz von KCNS als Indikator zurückbestimmen lässt, der letztere kann in diesem Falle vor der Reduktion zugegeben werden.

Bei gleichzeitiger Gegenwart von Mo und V hat sich gezeigt, dass, wenn man KCNS vor dem  $\text{TiCl}_3$  hinzugibt, die  $\text{V}_2\text{O}_5$  zuerst reduziert wird. Sobald die Reduktion derselben beendet ist, bewirkt der weitere Zusatz von 1 bis 2 Tropfen  $\text{TiCl}_3$  eine Steigerung der charakteristischen Molybdänfärbung von hochrot in orangerot; tatsächlich findet wohl zunächst eine Reduktion der  $\text{MoO}_3$  statt, und das entstandene niedrigere Oxyd des Molybdäns reduziert die  $\text{V}_2\text{O}_5$  zu  $\text{V}_2\text{O}_4$ . Die zuerst auftretende Rotfärbung verschwindet daher beim Schütteln und tritt erst wieder auf und verschärft sich, wenn alle  $\text{V}_2\text{O}_5$  reduziert ist. Der Umschlag ist sehr deutlich und lässt die Reduktion der  $\text{V}_2\text{O}_5$  zu  $\text{V}_2\text{O}_4$  mit einer Genauigkeit von etwa  $\frac{1}{50}$  des relativen Werts erkennen.

Man verfährt demnach, wenn Mo und V zugleich vorhanden sind, in folgender Weise: Zwei Proben des Stahls von 2 oder 4 g werden wie oben beschrieben behandelt. Die eine Probe benutzt man zur Bestimmung des Vanadins, indem man KCNS vor dem  $\text{TiCl}_3$  hinzugibt, und das letztere langsam unter fortgesetztem Umschwenken zufließen lässt, bis der letzte Tropfen eine beim Umschütteln bleibende Rotfärbung hervorruft; man überzeugt sich, dass die Färbung bei weiterem Zusatz einiger Tropfen  $\text{TiCl}_3$  in Orangerot übergeht. In der zweiten Probe bestimmt man die Gesamtmenge von Mo und V, wobei man den Indikator KCNS erst nach der Reduktion hinzugibt, wie es oben beschrieben wurde.

Das V lässt sich neben Mo auch auf kolorimetrischem Wege mit Wasserstoffsuperoxyd bestimmen, da die Gegenwart von weniger als 1% Mo die durch das V hervorgerufene Färbung nicht beeinträchtigt. Der Einfluss etwas grösserer Molybdänmengen kann dadurch ausgeglichen werden, dass man der Vergleichslösung entsprechende Mengen einer Molybdänlösung hinzufügt. Qualitativ gibt sich 1 mg V noch neben 100 mg Mo mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu erkennen.

Im Stahl etwa vorhandenes Wolfram muss vor Anwendung der obigen Methode entfernt werden, weil  $\text{TiCl}_3$  die  $\text{WO}_3$  zu blauem Oxyd reduziert.

**Die kolorimetrische Bestimmung des Wolframs** wird von A. Travers<sup>1)</sup> empfohlen. Dem Verfahren liegt die Eigenschaft der Wolframsäure zugrunde, mit Titantrichlorid ein blaues Oxyd zu bilden, das unter gewissen Bedingungen in kolloidaler Lösung bleibt. Die Färbung wird durch Verschiedenheiten in dem Säuregehalt der Lösung wesentlich beeinflusst. Bis zu einem Gehalt von 10 ccm n-HCl in 100 ccm Flüssigkeit ist keine merkliche Änderung wahrzunehmen. Mit steigender Säurekonzentration nimmt die Färbung allmählich ab und verschwindet vollständig, wenn die Menge der freien Säure auf 100 ccm der ursprünglichen Flüssigkeit 50 ccm n-HCl erreicht. Hat man z. B. eine Lösung von Natriumwolframat, deren Volumen 60 ccm beträgt, so neutralisiert man genau mit Salzsäure und gibt noch einen Überschuss von 2 bis 4 ccm n-HCl hinzu. Enthält die Lösung pro ccm etwa 1 mg Wolfram, so ergibt sich bei Anwendung eines geringen Überschusses einer Titantrichloridlösung (1 ccm entsprechend 2 mg Fe) eine Blaufärbung, die 30 Minuten lang bestehen bleibt. Bei konzentrierteren Lösungen flockt das blaue Oxyd zu rasch aus.

Bei Gegenwart von Vanadin, Phosphor und Molybdän ist die Reaktion nicht anwendbar. Das Vanadin bildet Wolframvanadate, die nur schwer zu reduzieren sind, der Phosphor gibt einen Niederschlag von Titanphosphat, während das Molybdän die Färbung beeinflusst und unbeständig macht. Die genannten Elemente müssen daher vor Anwendung des Verfahrens entfernt werden.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 166, 416 (1918).