

Maßanalytische Bestimmung der Vanadinsäure mit Ferrocyankalium.

Von

Erich Müller und Otto Diefenthäler.

Vanadinsäure oxydiert in saurer Lösung Ferrocyanwasserstoffsäure zu Ferricyanwasserstoffsäure. Wir fanden, dass sich darauf eine maßanalytische Bestimmung derselben gründen lässt in der Weise, dass man die gebildete Ferricyanwasserstoffsäure jodometrisch ermittelt.

20 *ccm* einer Lösung von reinstem vanadinsaurem Ammonium wurden in der üblichen Weise nach Reduktion durch schweflige Säure und Vertreibung der letzteren durch Kohlensäure mit Permanganat titriert. Sie verbrauchten:

1. 18,12 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung
2. 18,11 „ „ „

20 *ccm* derselben Lösung wurden mit 60 *ccm* molarer Ferrocyankaliumlösung versetzt, weiter 10 *ccm* molarer (10-prozentiger) Schwefelsäure, 3 *g* Jodkalium und 15 *ccm* Zinksulfatlösung (100 *ccm* = 15 *g* $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{aq}$) zugegeben und nach dem Verdünnen mit Wasser auf etwa 200 *ccm* unter Beigabe einiger Tropfen Stärkelösung mit etwa 0,05 *n*-Thiosulfatlösung titriert. (20,65 *ccm* Thiosulfat = 10 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung.)

Sie verbrauchten:

1. 37,25 *ccm* Thiosulfatlösung, entspr. 18,04 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung.
2. 37,12 „ „ „ 17,97 „ „ „
3. 37,10 „ „ „ 17,96 „ „ „

40 *ccm* einer anderen Lösung von vanadinsaurem Ammonium verbrauchten, mit schwefliger Säure reduziert und mit $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung titriert, 38,95 *ccm* der letzteren;

20 *ccm*, in der oben angegebenen Weise mit Ferrocyankalium reduziert, verbrauchten:

- 20,18 *ccm* etwa $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung, entsprechend 19,38 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung.
- 20,20 *ccm* etwa $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung, entsprechend 19,40 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung.

40 *ccm*, mit Ferrocyankalium behandelt, verbrauchten

- 40,25 *ccm* etwa $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung, entsprechend 38,66 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung,

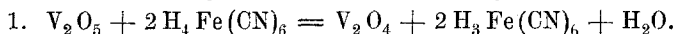
40,22 ccm etwa $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung, entsprechend 38,63 ccm $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung.

(20 ccm Permanganatlösung = 20,82 ccm Thiosulfatlösung.)

Übersicht.

Vers. Nr.	V ₂ O ₅ - Lösung	a.		b.		Δ	gegen SO ₂
		reduziert mit SO ₂		reduziert mit K ₄ Fe(CN) ₆			
		n/10-K Mn O ₄	Vd	n/10-K Mn O ₄	Vd		
	ccm	ccm	g	ccm	g	a—b	^{0/0} zu wenig
1.	20	18,11	0,0927	18,04	0,0924	0,0003	0,39
2.	20	18,11	0,0927	17,97	0,0920	0,0007	0,77
3.	20	18,11	0,0927	17,96	0,0920	0,0007	0,83
4.	20	19,47	0,0997	19,38	0,0992	0,0005	0,46
5.	20	19,47	0,0997	19,40	0,0993	0,0004	0,36
6.	40	38,95	0,1994	38,66	0,1979	0,0015	0,74
7.	40	38,95	0,1994	38,63	0,1978	0,0016	0,82

Der Methode kann für manche Fälle der Vorzug vor der Reduktionsmethode mit Schwefeldioxyd gegeben werden, da sie sich bedeutend schneller ausführen lässt. Aus der annähernden Übereinstimmung beider Methoden muss man schliessen, dass es sich bei der Einwirkung der Vanadinsäure auf Ferrocyanwasserstoffsäure um folgende Reaktion handelt



Wenn man zu der angesäuerten Lösung des vanadinsäuren Ammoniums die Lösung des Ferrocyankaliums setzt, so beobachtet man eine Grünfärbung, die alsbald unter Bildung eines gelblichen Niederschlages verschwindet, während die Lösung selbst einen braunen Ton annimmt. Die Erscheinung ist zu erklären, wie folgt: Durch Reduktion der Vanadinsäure wird blaues Vanadylsalz gebildet, welches mit der gelben Ferrocyaniumlösung zunächst die grüne Lösung und danach unter Verschwinden der Grünfärbung mit dem Ferrocyanion jenen gelben Niederschlag gibt. Dies ist augenscheinlich sehr günstig dafür, dass die Reduktion bei der Stufe des Vanadylsalzes aufgehalten wird. Denn bei der blossen Einwirkung der Vanadinsäure auf Jodwasserstoff geht die Reaktion weiter.¹⁾ 20 ccm Vanadinsäurelösung + 20 ccm molare

¹⁾ Gooch und Curtis, Zeitschrift f. anorgan. Chemie **38**, 246. — Hett u. Gilbert, Zeitschrift f. öffentl. Chemie **12**, 265; Chem. Zentralblatt 1906, II, S. 913. — Warynski u. Mdivani, Monit. scient. [4] **22**, II, 527; Chem. Zentralblatt 1909, II, S. 763.

Schwefelsäure + 3 g Jodkalium brauchten zur Titration des ausgeschiedenen Jods 22,46 ccm Thiosulfatlösung statt 20,3 ccm (berechnet aus dem Reduktionswert mit Schwefeldioxyd).

Weil das Vanadium einen Teil zur Reduktion, einen weiteren zur Niederschlagsbildung braucht, benutzen wir den oben angegebenen Überschuss von Ferrocyankaliumlösung über Gleichung 1. Die erwähnte, schliesslich verbleibende Braunfärbung der Lösung rührt von der entstandenen Ferricyanwasserstoffsäure her. Um diese nun zu bestimmen, wird Jodkalium und Zinksulfat aus dem von uns an anderem Orte angeführten Grund zugesetzt und mit Thiosulfat titriert.¹⁾ Dies kann hier nicht in neutraler Lösung geschehen, weil die Reaktion 1 beim Neutralisieren entgegengesetzt verläuft.

Wir empfehlen, die von uns angegebenen Mengen Säure und Ferrocyankalium möglichst innezuhalten, da sonst Fehler entstehen können. Auch die Reihenfolge, in welcher die Lösungen zu derjenigen der Vanadinsäure gesetzt werden, muss die angegebene sein. So erhält man zum Beispiel zu hohe Werte, wenn man zu der Vanadinsäure-Lösung erst Säure und Jodkalium und dann Ferrocyankalium zusetzt.

Stuttgart, Mai 1911.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Studien über den Volumzustand alkoholischer Zuckerlösungen und über das Verfahren der indirekten Extraktbestimmung.

Von

W. Fresenius und L. Grünhut.

Erster Teil.

Ganz allgemein benutzen wir in der Lebensmittelanalyse eine Reihe von Verfahren, bei welchen die quantitative Bestimmung eines Bestandtheiles auf die Ermittlung seines Einflusses auf das spezifische Gewicht begründet, weiter aber die betreffende spezifische Gewichtsgrösse nicht direkt, sondern indirekt durch ein Differenzverfahren ermittelt wird. Die Anfänge aller dieser Arbeitsweisen gehen, soweit

¹⁾ Zeitschrift f. anorgan. Chemie 67, 418.