

gesagt habe. Will man ganz genaue Resultate haben, so ist es empfehlenswert, aus mehreren Analysen das Mittel zu ziehen; in der Regel aber wird das Resultat genügen, das man durch eine Bestimmung erhält.

Alle Materialien, deren Analysenresultate in der Tabelle angeführt sind, wurden auf störende Elemente untersucht; wenn überhaupt, waren solche nur in so geringer Menge vorhanden (mit der vermerkten Ausnahme), dass ihre Beeinflussung nur einen Bruchteil der sonstigen Fehlermöglichkeiten ausmachen konnte.

Leoben, Montanistische Hochschule, 5. Mai 1926.

Über die Einwirkung von Jodkalium auf Vanadin-Phosphorsäure.

Von

Theodor Heczko.

Wie in anderen Mineralsäuren, so löst sich Vanadinpentoxyd auch beim Erwärmen mit einem Überschuss konzentrierter oder verdünnter Phosphorsäure mit gelber Farbe; diese ist bei gleicher Vanadinkonzentration um so schwächer, je weniger Phosphorsäure vorhanden ist. Die Lösung ist sehr bald vollständig, wenn das V_2O_5 in Form von feinem Pulver vorliegt; bei Präparaten, die durch Erhitzen über den Schmelzpunkt kompakt geworden sind, dauert dieser Vorgang etwas länger.

Unter geeigneten Bedingungen wird das Vanadin darin durch Jodkalium glatt zur vierwertigen Stufe reduziert, unter Abscheidung einer äquivalenten Jodmenge, so dass die Kenntnis dieser Reaktion analytisch ausgewertet werden kann.

Nach den Literaturangaben war dieses Ergebnis nicht ohne weiteres zu erwarten. Es sind nämlich über das Verhalten von KJ zu V_2O_5 in salz- und schwefelsaurer Lösung viele Versuche angestellt worden; fast alle Autoren stimmen darin überein, dass die Jodabscheidung viel grösser war, als einer Reduktion zu vierwertigem Vanadin entsprechen hätte.

Hier seien nur die wichtigsten Ergebnisse kurz besprochen, die in salzsaurer Lösungen bei der Umsetzung mit Jodkalium in der Kälte erhalten worden sind. H. Ditz und F. Bardach¹⁾ versetzten 25 *ccm* einer

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **93**, 97 (1915); dort findet sich auch eine Literaturzusammenstellung; vergl. diese Ztschrft. **61**, 244 (1922).

Ammonvanadatlösung (mit etwa 0,12 g V_2O_5) mit 25 *ccm* konzentrierter Salzsäure und überschüssigem Jodkalium; nach halbstündigem Stehen waren um 45 % mehr Jod abgeschieden worden, als der Reduktion zu vierwertigem Vanadin entsprochen hätte. Bei einem anderen Versuch wurde ein ebensolches V_2O_5 -Salzsäuregemisch zunächst eine halbe Stunde stehengelassen, dann auf etwa einen Liter verdünnt, mit Jodkalium versetzt und mit Thiosulfat zu titrieren begonnen. Zunächst wurden nur wenige *ccm* der 0,5 n-Maßlösung verbraucht; doch schieden sich nach kurzem Stehenlassen wieder erhebliche Jodmengen aus. Es wurde nun so lange titriert, stehengelassen und wieder titriert, bis keine Nachfärbung der stärkehaltigen Lösung mehr eintrat. Nach einigen Stunden war fast so viel Jod abgeschieden worden, als der Reduktion des V_2O_5 zur dreiwertigen Stufe entsprochen hätte.

Bei weiteren Versuchen wurde unter sonst gleichen Bedingungen nach dem Zusatz von KJ erst eine halbe Stunde stehengelassen. Zunächst ergab sich dann ein etwas geringerer Thiosulfatverbrauch, als dem Vorgang $V_2O_5 \rightarrow V_2O_3$ entsprochen hätte; doch trat nachträglich Jodabscheidung ein. Die schliesslich im ganzen abgeschiedene Jodmenge hätte sogar teilweiser Überführung in zweiwertiges Vanadin entsprochen.

Es ist auffallend, dass die abgeschiedenen Jodmengen um so grösser waren, in je höherem Maße die Versuchsbedingungen so gewählt waren, dass die Reaktion V_2O_5 -Jodkalium langsam verläuft: Geringe Acidität¹⁾ und Belassung des Reaktionsproduktes, des Jods, in der Flüssigkeit.

Andere Umstände deuten darauf hin, dass das Vanadin in der aus-titrierten Flüssigkeit vierwertig ist.

Ditz und Bardach legen ihre Resultate in der Weise aus, dass sie teilweise Bildung von dreiwertigem Vanadin für möglich halten; dieses soll durch den Luftsauerstoff zu vierwertigem oxydiert werden und diese Reaktion soll die Oxydation des Jodkaliums durch Sauerstoff aktivieren.

Graham Edgar hingegen hat unter Luftabschluss gearbeitet und Jodabscheidungen gefunden, die der Bildung von vierwertigem Vanadin entsprachen²⁾.

Danach wären die Widersprüche in der Weise zu erklären, dass Vanadinsäure die Oxydation von Jodkalium durch Luftsauerstoff stark

¹⁾ R. Luther und Th. F. Rutter, Ztschrft. f. anorg. Chem. 54, 8 (1907).

²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 61, 246 (1922).

beschleunigt. Diese Reaktion würde um so mehr hervortreten, je langsamer die Reduktion durch Jodkalium verläuft, d. h. je länger V_2O_5 in erheblicher Konzentration vorhanden ist. Dann wäre auch anzunehmen, dass die Jodabscheidung auch bei Anwesenheit von Luftsauerstoff quantitativer Bildung von vierwertigem Vanadin entspricht, wenn die Reaktion $V_2O_5 - KJ$ rasch verläuft.

Dies ist in phosphorsaurem Medium der Fall. Allerdings verläuft auch hier die Reaktion nicht augenblicklich: Bei Zusatz von Jodkalium zu Vanadinphosphorsäure beobachtet man zunächst nur eine starke Gelbfärbung durch freigesetztes Jod; doch schon nach wenigen Sekunden, und zwar um so rascher, je konzentrierter die Phosphorsäure ist, tritt die charakteristische Dunkelfärbung konzentrierterer Jodlösungen auf. Der Umstand, dass es sich hier um eine Zeitreaktion handelt, macht sich auch in den Titrationsresultaten bemerkbar, und zwar in ganz analoger Weise, wie bei der Chromsäure. Wenn nämlich die Phosphorsäurekonzentration nicht sehr gross ist, sind die Ergebnisse von der Zeit abhängig, die man nach dem Jodkaliumzusatz bis zur Titration verstreichen lässt, und zwar sind sie etwas zu hoch, wenn man sofort titriert, und theoretisch, wenn man einige Zeit verstreichen lässt.

Auch hier scheinen Spuren von noch unzersetzter Vanadinsäure unter Vermittlung des Luftsauerstoffs während der Titration eine Beeinflussung zu verursachen. An sich sollte nämlich, ebenfalls wie bei der Chromsäure, die Gegenwart von Vanadinsäure statt der äquivalenten Menge Jods zu niedrige Werte verursachen. Nach G. O. Oberhelman¹⁾ kann Vanadinsäure allerdings durch Thiosulfat zur vierwertigen Stufe reduziert werden unter Bildung von Tetrathionat. Doch geschieht dies nur in schwach salzsaurer Lösung und unter Zusatz von Kupfersulfat als Katalysator. Ich aber arbeitete in ziemlich konzentrierter Phosphorsäure, also unter ganz anderen Bedingungen. Löst man in 15 *ccm* Phosphorsäure 0,2 *g* V_2O_5 , verdünnt mit 50 *ccm* Wasser und setzt dann so viel Thiosulfat zu, als der Gleichung $V_2O_5 + 2 Na_2S_2O_3 + H_3PO_4 = V_2O_4 + Na_2S_4O_6 + Na_2HPO_4 + H_2O$ entspricht, so ist die resultierende Flüssigkeit blau und erweist sich als übertitriert: Nach kurzem Stehenlassen scheidet sich Schwefel aus.

Als Ausgangsmaterial diente reinstes Vanadinpentoxyd von Merck. Es ist ein leichtes, ockerfarbiges Pulver. Bei der Prüfung auf Reinheit

¹⁾ Vergl. Chem. Zentrbl. 86, II, 365 (1915).

zeigte sich, dass es nur Wasser als Verunreinigung in solchen Mengen enthielt, dass die Resultate dadurch beeinflusst werden konnten. Der Wassergehalt wurde durch Erhitzen einer Probe bis zum beginnenden Schmelzen ermittelt und betrug bis zu 0,55 %. Eine Packung zeigte nur 0,36 % Feuchtigkeit. Die Gewichtsbeständigkeit des Präparates ohne vorheriges Trocknen ist eine so gute, dass man die Einwage getrost mit Hilfe eines Schiffchens vornehmen kann. Bei einfachem Korkverschluss der Präparatengläschen, in denen das Vanadinpentoxid aufgehoben wurde, betrug die Änderung des Feuchtigkeitsgehaltes im Laufe mehrerer Tage höchstens hundertstel %.

Um die Konzentrationsverhältnisse mit der nötigen Sicherheit festlegen zu können, löste ich die eingewogenen Substanzmengen nicht in verdünnter, sondern in 83 %iger Phosphorsäure durch Erhitzen und verdünnte dann mit dem gewünschten Volumen Wasser.

Die Versuche wurden also in folgender Weise angestellt. Die Einwage kam in einen Erlenmeyerkolben, so dass nichts an den Wandungen hängen blieb. Nun wurden für 0,1 g V_2O_5 7 *ccm* der Phosphorsäure hinzugefügt und bis zum gelinden Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten war die Flüssigkeit klar. Nun wurde etwas abkühlen gelassen und mit der gewünschten Menge Wasser verdünnt.

Nimmt man zum Lösen weniger Phosphorsäure, so scheiden sich leicht feste Vanadinsäure-Phosphorsäureverbindungen ab; dann muss nach dem Verdünnen mit Wasser einige Zeit vorsichtig erwärmt werden, bis alles in Lösung gegangen ist.

Nun wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann Jodkalium in fester Form zugegeben.

Bei der Titration verwende ich als Indikator Mercks lösliche Stärke in Breiform. Der Zusatz erfolgt dann, wenn im Laufe des Titrierens mit Thiosulfat die braune Farbe der Flüssigkeit in ein reines Grün übergegangen ist. Der Endpunkt ist ausgezeichnet zu erkennen. Grössere Verdünnung mit Wasser vor der Titration ist nicht nötig und wurde daher von mir unterlassen.

In der nachstehenden Tabelle ist die Einwage bereits auf Grund des gefundenen Feuchtigkeitsgehaltes korrigiert. Ich arbeitete mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung; 1 *ccm* davon entspricht 9,100 *mg* V_2O_5 , oder 0,1 *ccm* ungefähr 1 *mg*. Ich führe dies an, damit aus der Tabelle die Abweichungen in *ccm* ohne Rechnung ersehen werden können.

Für jeden Versuch sind 15 *ccm* 83 %iger Phosphorsäure verwendet worden.

Nr.	KJ <i>g</i>	H ₂ O <i>ccm</i>	Wartezeit in Minuten	V ₂ O ₅ angewandt	Gefunden	Δ in <i>mg</i>
1	3,0	75	—	0,2101	0,2134	+ 3,3
2	0,8	60	—	0,2007	0,2023	+ 1,6
3	0,8	60	—	0,1966	0,2000	+ 3,4
4	0,8	90	15	0,2107	0,2122	+ 1,5
5	0,8	60	5	0,2224	0,2233	+ 0,9
6	0,8	60	5	0,2018	0,2024	+ 0,6
7	0,8	55	10	0,2068	0,2077	+ 0,9
8	0,8	52	15	0,1997	0,1994	— 0,3
9	0,8	30	5	0,1983	0,1985	+ 0,2
10	0,8	30	5	0,2107	0,2102	— 0,5
11	1,6	30	10	0,2118	0,2120	+ 0,2
12	1,6	30	10	0,2080	0,2085	+ 0,5
13	3,0	45	5	0,2308	0,2311	+ 0,3
14	3,0	45	—	0,1929	0,1926	— 0,3

Aus den Versuchen 1—7 gehen die besprochenen Fehlerquellen deutlich hervor. Bei 8—12 wurde mit enorm hohen Phosphorsäurekonzentrationen gearbeitet; die Resultate lassen keinen systematischen Fehler erkennen, gleichviel, ob 5 oder 10 Minuten gewartet wurde. Die Umsetzung der Vanadinsäure tritt unter diesen Umständen fast augenblicklich ein; noch bei etwas grösseren Verdünnungen (Versuche 13 und 14) werden dieselben Resultate innerhalb der Ablesefehler bei 5 Minuten langem Warten und ohne Wartezeit erhalten. Bei den Versuchen 9 und 10 war es zur Abscheidung von festem Jod gekommen; die Resultate wurden dadurch nicht beeinträchtigt, die Titrationsgeschwindigkeit aber etwas verzögert. Daher verwendete ich für die anderen Versuche bei hoher Phosphorsäurekonzentration mehr Jodkalium. Irgend ein Einfluss auf die Resultate ist nicht ersichtlich.

Unter Versuchsbedingungen, auf Grund deren die Resultate zu hoch ausfielen, trat Nachfärbung nach dem Austitrieren bis zu einigen Zehnteln *ccm* auf. Bei richtiger Durchführung ist die Nachfärbung sehr gering und entspricht der Jodmenge, die mit der Zeit aus im übrigen gleich zusammengesetzten Lösungen ohne Vanadin ausgeschieden wird.

Bei Versuch 11 entsprach die nachträgliche Jodabscheidung nach 36 Stunden 2,4, bei Versuch 14,2 *ccm* $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat. Immerhin ist zu raten, nach dem Zusatz von Kaliumjodid nicht zu lange zu warten.

Will man die Reaktion für analytische Zwecke ausnutzen, so empfehle ich zusammenfassend folgende Vorschrift: Einwage in 83% iger Phosphorsäure lösen, mindestens in 7 *ccm* pro 0,1 *g*. Abkühlen lassen, versetzen mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Wasser, umschütteln, bis die Flüssigkeit homogen ist, gut kühlen, festes Jodkalium in solchem Überschuss zusetzen, dass sich kein festes Jod abscheidet, 5 Minuten warten, titrieren. Das Warten ist allerdings nicht unbedingt erforderlich, schadet aber auf keinen Fall und ist theoretisch sicherer.

Weitere Beleganalysen nach dieser Vorschrift stellte ich mit bedeutend verkleinerter Einwage an, um mit wertvollen Reagenzien zu sparen und mich der analytischen Praxis anzupassen; häufig sind ja sehr kleine Mengen von Vanadinsäure zu untersuchen. Gearbeitet wurde mit einer 3 *ccm*-Bürette nach I. Bang¹⁾ und einer $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung. Unter diesen Umständen konnte theoretisch eine Genauigkeit von 0,01 *mg* V_2O_5 , entsprechend einem Tausendstel *ccm* Maßlösung erzielt werden. Für die Einwagen diente eine Kuhlmann-Mikrowage; die Berechnung der Korrekturwerte erfolgte auf Hundertstel *mg* genau.

Die Lösung und Titration erfolgte in 25 *ccm* Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas. Vorher wurden sie gereinigt durch sorgfältiges Ausspülen mit Wasser, Anfüllen und Stehenlassen mit starker Chromschwefelsäure, Ausspülen mit destilliertem Wasser. Um die Einwage dann bequem auf den Kolbenboden bringen zu können, trocknete ich die Kölbchen im Trockenschrank bei 160°.

Als besondere Fehlerquelle machte sich die Oxydation des Jodkaliums durch den Luftsauerstoff unter den gegebenen Bedingungen bemerkbar. Bei den von mir angewendeten Reagenzien wurde bei Blindversuchen unter den Konzentrationsverhältnissen, unter denen die Mikrotitration vorgenommen wurde, im Mittel 0,01 *ccm* Thiosulfat für die Jodabscheidung nach 5 Minuten verbraucht; diese Menge zog ich daher von dem Werte ab, den ich an der Bürette abgelesen hatte.

Im übrigen waren die Arbeitsverhältnisse: 2 *ccm* 83% ige Phosphorsäure, 6 *ccm* Wasser, 0,3 *g* Jodkalium, zuerst ungefähr abgewogen, dann nach Augenmaß zugesetzt, 5 Minuten Wartezeit. Als Wärmequelle beim Lösen der Vanadinsäure diente der Mikrobrenner eines Elektrolysenstativs; das Kölbchen stand dabei auf einem Messingdrahtnetz. Als Indikator diente die bei den früheren Versuchen verwendete

¹⁾ Mikromethoden zur Blutuntersuchung, 4. u. 5. Aufl., S. 8 (1922).

Stärkelösung. Vor den Titrationen hatte ich die Höchstmengde des Indikators ermittelt, bei der der Farbumschlag auf $\pm 0,001$ *ccm* genau ermittelt werden konnte, wenn ich Phosphorsäure-Jodkaliumlösungen von entsprechender Konzentration mit einer Spur Permanganat versetzte und das freigewordene Jod mit der Mikrobürette titrierte. Als brauchbar wurde der Zusatz einiger Zehntel *ccm* erkannt. Nahm ich wesentlich mehr, so war der Umschlagspunkt auf etwa 0,01 *ccm* unsicher; auch trat er nicht sofort nach geringem Übertitrieren auf, sondern einige Sekunden später. Bei Zusatz der richtigen Menge Stärkelösung erscheint allerdings die Farbe der Jodstärkelösung wesentlich schwächer, als bei Makrotitrationen; es kommt dies einfach daher, dass man durch viel geringere Schichtdicken der gefärbten Flüssigkeit hindurchsieht. Doch wird dadurch auch bei Vanadinbestimmungen das sichere Erkennen des Umschlagspunktes in keiner Weise beeinträchtigt.

Die Angaben in der Tabelle sind wohl ohne weiteres verständlich.

Nr.	V ₂ O ₅ angewandt mg	Gefunden	Δ in $\frac{1}{100}$ mg
1	23,38	23,42	+ 4
2	22,37	22,40	+ 3
3	21,73	21,69	- 4
4	23,06	23,05	- 1
5	22,92	22,94	+ 2
6	22,94	22,98	+ 4
7	23,55	23,56	+ 1
8	23,32	23,27	- 5
9	23,60	23,63	+ 3
10	9,67	9,64	- 3
11	8,21	8,23	+ 2
12	5,77	5,79	+ 2
13	3,92	3,89	- 3

Die Abweichungen sind verhältnismässig nicht grösser, als bei den Versuchen, die ich mit einer gewöhnlichen Bürette angestellt hatte. Ein systematischer Fehler ist auch hier nicht zu erkennen.

Schliesslich will ich noch anführen, in welcher Weise ich mich davon überzeugte, dass ich die Technik des Arbeitens mit der Mikrobürette richtig beherrsche. Ich füllte sie mit einer gestellten $\frac{1}{10}$ -Permanganatlösung und liess sie damit zunächst einen halben Tag stehen.

Dann ermittelte ich mit einer neuen Fällung den Faktor. Zu diesem Zwecke brachte ich entsprechende Einwagen von Natriumoxalat in gut gereinigte Wägegläschen mit einem Inhalt von ca 15 *ccm*. Die Substanz wurde nun durch Zugabe von 5 *ccm* Wasser gelöst, das vorher mit Schwefelsäure vorschriftsmäßig angesäuert und in einer Proberöhre zum Sieden erhitzt worden war. Dann erfolgte die Titration unter Umrühren mit einem Glasstäbchen. Als Mittel von vier Versuchen ergab sich ein Wert, der um 0,10% tiefer lag, als der auf gewöhnliche Weise mit Natriumoxalat ermittelte. Die maximale Differenz zwischen zwei Versuchen hatte 0,12% betragen.

Leoben, Montanistische Hochschule, 5. Mai 1926.

Zur Trennung des Zirkons vom Titan.

Von

Ludwig Moser.

Herr K. Schröder¹⁾ macht mich in dankenswerter Weise auf eine Unrichtigkeit aufmerksam, die sich bedauerlicherweise zufolge der an dieser Stelle undeutlichen ersten Niederschrift der von mir und R. Lessnig in den Monatsheften für Chemie **45**, 325 (1924) veröffentlichten Arbeit eingeschlichen hat. Es soll deshalb richtig heissen: »Von Schröder ist zuerst angegeben worden, dass man Titan und Zirkon aus salzsaurer Lösung mit Cupferron quantitativ fällen und, wie wir uns überzeugten, so von anderen Elementen durch einmalige Fällung scheiden könne«. Im nächsten Absatz soll angedeutet werden, dass wir bisher nur zwei brauchbare Verfahren zur Trennung von Titan und Zirkon hatten, das erste ist jenes, das auf der colorimetrischen Bestimmung des Titans mit H_2O_2 beruht, es ist jedoch wie jedes colorimetrische Verfahren nur dann brauchbar, wenn wenig Titan vorhanden ist, und die Phosphatmethode von J. Brown und H. T. Madden²⁾ und von G. E. F. Lundell und H. B. Knowles³⁾, nach der in schwefelsaurer Lösung bei Anwesenheit von H_2O_2 durch Phosphation nur das Zirkon gefällt wird. Im Hinblick auf diese Feststellung soll daher der erste Satz dieses Absatzes richtig lauten: »Die beiden genannten Verfahren sind, wie gesagt, brauchbar, jedoch hat das eine den Nachteil, nur in engen Grenzen brauchbar, das andere die Schwäche, umständlich zu sein.

Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien.

¹⁾ Diese Ztschrft. **68**, 233 (1926).

²⁾ Vergl. diese Ztschrft. **66**, 61 (1925).

³⁾ Vergl. diese Ztschrft. **66**, 59 (1925).