

386. B. W. Gerland: Ueber die Analyse der Vanadsulfate und ihrer Doppelsalze mit Alkalien.

(Eingegangen am 21. Juli.)

Die Trennung und Bestimmung des Vanads verursacht mancherlei Schwierigkeiten, über welche die chemische Literatur nur dürftige und oft unzuverlässige Auskunft giebt, so dass ich erwarten darf die ausführliche Beschreibung des Verfahrens, welches ich nach längerer Erfahrung als das empfehlenswertheste für die Analyse der Vanadsulfate erkannt habe, wird von einigem Interesse sein, um so mehr, als dieselbe vielfache Andeutungen giebt, welche allgemeine Anwendung auf die Trennung und Bestimmung des Vanads beanspruchen. — Mehrere der später zu beschreibenden Verbindungen konnten nicht rein dargestellt werden und erlaubten auch nicht wegen ihrer Veränderlichkeit durch Oxydation oder Wasseranziehung eine intime Mischung der Probe durch Verreiben etc.; es war also geboten eine Methode anzuwenden, welche gestattet, in derselben Probe möglichst viele Bestandtheile zu bestimmen. Dieses erschwert freilich die Arbeit, und man wird vorziehen, bei gleichförmigem Material verschiedene Mengen abzuwiegen und zur Bestimmung einzelner Bestandtheile zu verwenden.

Zur Ermittlung der Schwefelsäure, des Vanads und der Alkalien wird die abgewogene Substanz in Lösung gebracht je nach Umständen mit Hilfe von Wärme, von Salpetersäure, Ammoniak, oder auch durch Abdampfen mit Salpersäure und Lösen des Rückstandes in heissem, ammoniakalischen Wasser. Die klare Lösung wird nach dem Erkalten, wenn sie nicht bereits sauer ist, mit Salpetersäure angesäuert, darauf mit Bleinitrat und Alkohol zur vollständigen Ausfällung der Schwefelsäure versetzt, nach längerem Kochen abfiltrirt und das Bleisulfat mit verdünntem Alkohol gewaschen. Um bei Gegenwart von Vanadsäure die Fällung frei von dieser zu erhalten, ist es nöthig in der Kälte zu operiren und eine gewisse Menge Salpetersäure in Lösung zu haben, einen Ueberschuss derselben aber zu vermeiden, da ein solcher grosse Unbequemlichkeiten verursacht. Die kleinste Menge Vanadsäure ertheilt dem Bleisulfat eine intensiv gelbe Färbung, die schon in der gefärbten Flüssigkeit erkennbar ist. Man lässt in diesem Falle vollständig absetzen, was sehr rasch stattfindet, giesst die klare Lösung durch ein kleines Filter, und behandelt den Rückstand im Gefässe mit wenig Salpetersäure im Wasserbade. In den meisten Fällen wird das Bleisulfat vollkommen weiss erscheinen; es wird mit Wasser und der gehörigen Menge Alkohol versetzt, nach hinlänglichem Stehen auf das Filter gebracht und mit bekappter Vorsicht ausgewaschen. Diese Behandlung führt jedoch nicht in allen Fällen zum Ziele, namentlich, wenn das Bleisulfat in der Wärme niedergeschlagen war, und

alsdann widersteht auch die beigemengte Vanadsäure der Lösung durch Reductionsmittel. Einen solchen Bleiniederschlag unterwirft man der Behandlung mit Ammoniumcarbonatlösung. Dieses Agens entzieht durch längere Digestion dem reinen Bleivanadat allerdings eine kleine Menge Vanad, aber seine Wirkung auf eine Mischung von solchem mit viel Sulfat beschränkt sich auf letzteres, wenigstens gehen nur kaum nachweisbare Spuren Vanad in Lösung. In dem Filtrat wird die Schwefelsäure mittels Bariumchlorid bestimmt, und dem Bleirückstand entzieht man das Carbonat mittels kochender verdünnter Essigsäure, wonach die kleine Menge Bleivanadat ungelöst bleibt und mit der Hauptmasse der Vanadsäure weiter verarbeitet wird.

Das Filtrat vom Bleisulfat wird mit Ammoniak übersättigt und mit Essigsäure sauer gemacht, darauf mit Bleiacetat im Ueberschuss die Fällung der Vanadsäure vollendet. Bei Gegenwart von Vanad-tetroxyd, die sich durch dunkle Färbung bemerkbar macht, wird Bromwasser zugesetzt bis der Niederschlag rein gelb erscheint. Durch Erwärmen und Rühren zieht sich derselbe zu schweren, käsigen Massen, ähnlich dem Chlorsilber, zusammen und lässt sich in diesem Zustande auf einem Bunsen'schen Filter unter geringem Drucke leicht filtriren und waschen. Dem Waschwasser setzt man vortheilhaft etwas Bleiacetat zu. Der Niederschlag ist frei von Alkalien; er wird in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure und Alkohol das Blei abgeschieden. Das so ausgefüllte Sulfat ist, wie bereits Roscoe nachgewiesen hat, frei von Vanad und wird durch Filtration getrennt. Die Lösung der Vanadsäure muss zuerst bei sehr niederer Temperatur in einer Porzellanschale abgedampft werden (auf dem Wasserbade würde bereits eine lebhaft Gasentwicklung und dadurch Verlust eintreten); nach Entfernung des Alkohols erhitzt man stärker bis die Salpetersäure verjagt ist und die schweren Dämpfe der Schwefelsäure erscheinen. Der Rückstand wird in eine Platinschale übergefüllt, vollends abgedampft und wohlbedeckt und geschützt gegen Staub und Flammgase schliesslich einer hellen Rothgluth ausgesetzt. Die Zersetzung der Vanadsulfate in Vanadpentoxyd Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd findet schon bei dunkler Rothgluth statt, und bei wenig erhöhter Temperatur schmilzt das Vanadpentoxyd aber letzteres erleidet bei weiterem Erhitzen unter Gasentwicklung einen Gewichtsverlust, der ca. 0.5 pCt. beträgt, weshalb es geboten ist, die Probe einer lebhaften Glühbitze auszusetzen. Wegen der leichten Reducirbarkeit des Pentoxydes bei der hohen Temperatur durch die Feuergase ist es rathsam, dieselben durch Einblasen reiner Luft mittelst eines Roscoe'schen Rohres entfernt zu halten. Mit Beachtung dieser Vorsichtsmassregeln erhält man das Vanadpentoxyd rein, und seine Gewichtsbestimmung bietet weiter keine Schwierigkeiten.

Das Filtrat vom Bleivanadat enthält ausser den Alkalien, den zugesetzten Ammoniaksalzen und dem Ueberschusse des Bleiacetats noch eine kleine Menge Vanad. Da Vanad aus schwach essigsaurer Lösung besonders bei Gegenwart von essigsauren Salzen durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, muss das Blei mit Schwefelsäure und Alkohol abgeschieden werden; die Lösung wird eingedampft und der Rückstand zur Verjagung der Ammoniumsalze erhitzt. Das Zurückgebliebene wird in wenig Wasser gelöst, noch einmal mit Bleiacetat behandelt, um die kleine Menge Vanad zu gewinnen. Aus der Lösung kann alsdann das Blei mittels Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat auf bekannte Weise zur Bestimmung der Alkalien weiter verarbeitet werden.

Die Wasserbestimmung lässt sich namentlich bei den Körpern, welche ein inniges Mischen nicht zulassen, nicht wohl mit Bleioxyd ausführen. Die Massen von Schwefeldioxyd und -trioxyd, welche beim Glühen einiger dieser Verbindungen ($V_2 3 SO_4$, $V_2 H_2 4 SO_4$, $V_2 O_2 H_2 3 SO_4$ etc.) auftreten, erfordern zur vollständigen Absorption eine Säule von Bleioxyd, die durch ihre Länge sehr unbequem sein würde. Ich bediene mich statt dessen des Natriumcarbonates, wie es durch Erhitzen des sauren Salzes auf ca. 300° erhalten wird. Es ist dieses ein sehr leichtes Pulver, von dem 5 bis 10 Gr. in einem Verbrennungsrohr von 20 cm. für jeden Fall ausreichen. Für die Sulfate des Trioxydes und des Tetroxydes ist es zweckmässig, demselben etwas Kaliumchlorat beizumischen und damit der Gefahr einer Sublimation von Schwefel vorzubeugen. Der Mischung im Verbrennungsrohr ist ein guter Pfropfen von ausgeglühtem Asbest vorzulegen, da ohne diese Vorsicht sehr leicht Verstäubung des leichten Natriumcarbonates in das Absorptionsrohr stattfindet. Das Rohr wird, nachdem es der ganzen Länge nach etwas über 100° erwärmt ist, zunächst in der Nähe der Substanz allmählig zum Glühen gebracht und nach hinten und vorn fortgeschritten.

Die Bestimmung des Vanads mittelst Permanganatlösung ist mit Beobachtung der nöthigen Cautelen eine der schärfsten, welche die Maassanalyse bietet. Durch Behandlung mit wässriger schwefliger Säure wird die Lösung der Vanadsäure zu Tetroxyd reducirt, das in saurer Lösung vollständig unveränderlich ist. Mit andern Reductionsmitteln habe ich nicht regelmässig zufriedenstellende Resultate erhalten. Zu berücksichtigen ist, dass bei Ueberschuss von Schwefelsäure, Schwefel oder Kohlenstoff haltender Substanz (wie bei Anwendung von Alkohol zurückbleibt oder als Staub eingeführt wird) die Reduction schon bei 120° bis zur Bildung des Trioxyds fortschreitet, bei 150° die Ausscheidung des unlöslichen Salzes $V_2 H_2 4 SO_4$ und bei 170° die des unlöslichen gelben Vanadidsulfats $V_2 3 SO_4$ eintritt. Es ist deshalb nöthig, falls diese Bedingungen möglich

waren, die Lösung mit Permanganat zu versetzen bis dessen Färbung beim Kochen bleibt, darauf mit schwefliger Säure zu reduciren und nach dem Austreiben des Ueberschusses wieder mit dem Permanganat zu titriren.

Bei den meisten Proben verschwindet die rothe Färbung in wenig Sekunden, erscheint aber durch den ersten Tropfen Permanganat wieder ohne bleibend zu sein. Man kann so 10 bis 20 pCt. der bereits verbrauchten Lösung zusetzen bis die Probe sich durch Manganhydroxyd - Ausscheidung trübt. Das erste Auftreten der rothen Farbe ist in allen Fällen massgebend und die angewandte Menge Permanganat ist genau gleich derjenigen, welche die dem vorhandenen Vanadtetroxyd äquivalente Menge Oxalsäure verbrauchen würde. Beim Titriren einer heissen Vanadlösung tritt dieses Verbleichen nicht ein. Ob die Erscheinung mit Bildung und Zersetzung von Uebervanadsäure zusammenhängt, habe ich noch nicht ermitteln können.

Die Reaction geht rasch von statten und nach dem Farbenwechsel von blau, grün und gelb kann jederzeit die noch nöthige Menge der Messflüssigkeit beurtheilt werden. Es ist dies in der That eine der elegantesten Titrimethoden und steht an Genauigkeit und an Schnelligkeit der Ausführung keiner andern nach.

387. B. W. Gerland: Ueber die Anwendung des Vanads zur Titerstellung der Permanganatlösung.

(Eingegangen am 21. Juli.)

Nach den in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Erfahrungen lag es nahe, auch umgekehrt den Werth der oxydirenden Lösung mittelst Vanad zu bestimmen. Zum Abwiegen eignen sich das Ammoniumvanadat, das Vanadylosulfat (diese Berichte IX, Seite 871) und vor Allem das geschmolzene Pentoxyd. Das erwähnte Sulfat wird nach Behandlung mit kaustischem Natron leicht von Schwefelsäure gelöst, das Pentoxyd erfordert längere Digestion mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme. Diese Lösungen werden mit schwefliger Säure behandelt, durch Kochen vom Ueberschusse befreit und sind so vollkommen unveränderlich. Der hohe Preis der Vanadverbindungen kommt kaum in Betracht, da ein und dieselbe Menge wiederholt gebraucht werden kann. Ich benutze seit mehreren Jahren vier Lösungen genau abgewogener Mengen von Vanadpentoxyd, von ca. 2.3 Gr. bis 0.23 Gr., die in geräumigen Kolben vor Staub geschützt aufbewahrt und nach dem Gebrauche mittelst schwefliger Säure reducirt werden ohne aus dem Gefässe gebracht zu werden.