

542. Em. Campagne: Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Vanadins und deren Anwendung auf metallurgische Producte.

(Eingegangen am 14. August 1903.)

Bei einer Untersuchung über die besonderen Eigenschaften der Vanadin-Stähle fand ich Gelegenheit, eine gleichzeitig schnelle und genaue Methode zur Bestimmung des Vanadins in derartigen Metalllegierungen auszuarbeiten, die sich auch auf andere metallurgische Producte, z. B. Legierungen von Vanadin mit Eisen, Kupfer und Aluminium, ohne Schwierigkeit übertragen liess. Im Folgenden möchte ich eine kurze Schilderung der Methoden geben, bei welchen ich schliesslich in jedem Einzelfall stehen geblieben bin. Der Vollständigkeit halber sei jedoch eine vergleichende Prüfung derjenigen Verfahren vorangeschickt, welche bisher zur Bestimmung des Vanadins dienten.

Gewichtsanalytische Methoden.

Das allgemein angewandte Verfahren besteht in einer Fällung des Vanadins als Metavanadat, einem in gesättigter Salmiaklösung unlöslichen Salz. Diese Fällung ist Gegenstand einer umfassenden Studie gewesen, welche mich schliesslich in den Stand setzte, die Bedingungen, unter welchen sie eine quantitative ist, genau angeben zu können. Für letzteren Zweck muss die Lösung schwach ammoniakalische Reaction besitzen und völlig gesättigt an Ammoniumsalz sein. Gooch und Gilbert¹⁾ haben vorgeschlagen, die Lösung so weit auf dem Wasserbade einzudampfen, dass ein Theil des Salmiaks beim Abkühlen auskrystallisirt. Nach 24-stündigem Stehen sammelt man dann den gelblich-weissen Niederschlag von Metavanadat auf einem Filter, wäscht ihn mit gesättigter Salmiaklösung, schliesslich mit Alkohol aus und verascht unter Luftzutritt. Aus dem so gewonnenen V_2O_5 berechnet man die vorhandene Menge Vanadin durch Multipliciren mit 0.56141.

Bei Anwesenheit von Kaliumsalzen reisst die Metavanadat-Fällung häufig einen gewissen Theil derselben mit nieder, auch ist das Auswaschen derartiger Fällungen schwierig, da die betreffenden Alkalisalze in gesättigten Salmiaklösungen und in Alkohol nur wenig löslich sind.

Die Fällung des Vanadiums kann in Gestalt des Blei-, Baryum-, Quecksilber-, Mangan-, Uran- oder Silber-Vanadats geschehen. Die Fällung mittels Mercuronitrats in einer mit Salpetersäure schwach angesäuerten Flüssigkeit bei Gegenwart von überschüssigem Quecksilberoxyd ist ein gutes Trennungsverfahren bei Anwesenheit von Kaliumsalzen; aber die Chromate und Phosphate fallen unter den gleichen

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 174 [1902].

Bedingungen aus, wodurch die Anwendbarkeit der Methode eine sehr beschränkte wird.

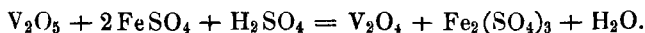
Norblad ¹⁾ empfiehlt die Fällung der Vanadite, welche aus den Vanadaten durch Reduction mit schwefliger Säure erhältlich sind, mittels Schwefelwasserstoff; der so gewonnene Niederschlag von V_2S_4 wird dann behufs Umwandlung in V_2O_5 an der Luft geröstet.

Von allen diesen Methoden ist die Fällung als Metavanadat die bequemste und die am weitesten verbreitete. Sie kann auch zur Bestimmung des Vanadins in seinen Legirungen benutzt werden, doch ist es hierfür nothwendig, das Vanadin in ein Alkalinivanadat überzuführen und das Eisen, Aluminium, Silicium etc. vollständig zu entfernen, was die Methode langwierig und mühsam macht und sie in Folge dessen für den hier in Rede stehenden Zweck wenig geeignet erscheinen lässt.

Volumetrische Methoden.

Die volumetrischen Methoden gründen sich auf die Reduction des V_2O_5 zu einem niedrigeren Oxyd und die Reoxydation des Letzteren mit Permanganat. Als Reductionsmittel sind nascirender Wasserstoff (Zink + Schwefelsäure), schweflige Säure und Schwefelwasserstoff in Vorschlag gebracht worden. Wasserstoff im Entstehungszustande reducirt die Vanadinsäure bis zum lavendelblauen Hypovanadit, welches sich in Berührung mit Luft rasch wieder oxydirt. Wegen dieser Unbeständigkeit des V_2O_3 ist es sehr schwer, bei der Titration mit Permanganat constante Werthe zu erzielen. Die Umwandlung des V_2O_3 in V_2O_4 kann man sich unter der Einwirkung von Luft vollziehen lassen; sicherer ist es jedoch, sie mit Hülfe von Silbersulfat ²⁾ zu bewirken. Ebenso genau, aber einfacher ist es, das Vanadat nach dem Verfahren von Gerland ³⁾ in schwefligsauer gemachter Lösung mit überschüssigem Schwefeldioxyd zu reduciren, den Ueberschuss des Reductionsmittels durch längeres Kochen zu verjagen und die noch warme Flüssigkeit mit Permanganat zu titriren. Der Schwefelwasserstoff ist weniger geeignet, da sich der Schwefel während der Reduction äusserst fein vertheilt abscheidet und deshalb schwer durch Filtriren zu entfernen ist.

O. Lindemann ⁴⁾ hat angeregt, die Reduction der Vanadate mit Ferrosulfat zu bewirken und den Abschluss der Reaction durch die Einwirkung des überschüssigen Ferrosalzes auf Kaliumferricyanid zu erkennen:



¹⁾ Bull. Soc. chim. 23, 64 [1875].

²⁾ Gooch und Gilbert, Chem. News 87, 265 [1903].

³⁾ Diese Berichte 10, 1515 [1877].

⁴⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 18, 99 [1879].

Die Endreaction ist jedoch sehr unsicher, weil das entstandene Vanadit das Ferricyanid langsam zu Ferrocyanid reducirt. Letzteres giebt nach einigen Augenblicken mit dem Ferrisalz eine blaue Färbung, und zwar schon dann, wenn die Menge des zugesetzten Ferrosulfats noch nicht hinreicht, die totale Reduction zu bewirken.

Bunsen und Mohr ¹⁾ haben vorgeschlagen, die Umsetzung des V_2O_5 mit concentrirter Salzsäure nutzbar zu machen, bei welcher sich Vanadyldichlorid bildet und Chlor in Freiheit gesetzt wird:



Das Chlor wird in einer Jodkaliumlösung aufgefangen und das in Freiheit gesetzte Jod mit Natriumhyposulfit titrirt.

Zahlreiche Autoren haben diese Methode sorgfältig nachgeprüft: Gzudnovicz, Ann. d. Phys. 120, 17; Gibbs, Proceed. Amer. Acad. 10, 250; Milch, Inaug.-Dissert., Berlin 1897; Rosenheim, Zeitschr. für anorg. Chem. 1, 303 [1891], und in neuester Zeit: A. Gooch und B. Stookey, Chem. News 87, 133 [1903].

Es darf als sicher gelten, dass eine einmalige Destillation selbst mit concentrirter und im Ueberschuss vorhandener Salzsäure nicht genügt, um die nöthige Umwandlung des V_2O_5 zu erreichen; vielmehr sind wiederholte Destillationen mit der Säure erforderlich, wodurch naturgemäss mechanische Verluste von Chlor veranlasst werden.

Holverschreit ²⁾ bewirkt die Reduction der Vanadinsäure mit nascirendem Bromwasserstoff, indem er das zu reducirende Vanadat bei Gegenwart von Kaliumbromid und Salzsäure destillirt. Das frei werdende Brom wird aufgefangen und, genau wie bei dem zuvor erwähnten Verfahren, durch die Menge Jod bestimmt, welche es aus Jodkalium frei macht. Die Reduction geht leicht vor sich, und die Resultate sind sehr genau, sodass diese Methode allen anderen weit vorzuziehen ist. Ihre Anwendbarkeit ist jedoch eine sehr beschränkte, weil die Bromwasserstoffsäure auch die Eisen- und Chrom-Salze reducirt, welche die Vanadiumsalze häufig begleiten.

Erwähnt sei schliesslich noch die von Truchot ³⁾ vorgeschlagene Methode zur elektrolytischen Abscheidung des Vanadins, welche mir jedoch den im Voranstehenden beschriebenen Verfahren gegenüber keine wesentlichen Vortheile zu besitzen scheint.

Reduction der Vanadinsäure mit Chlorwasserstoff und Reoxydation mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung (Verfahren von Em. Campagne).

Ausgezeichnete Resultate erzielt man bei folgender Arbeitsweise: Das zu reducirende Vanadat wird auf dem siedenden Wasserbade oder

¹⁾ Ann. d. Chem. 96, 265.

²⁾ Inaug.-Dissert., Berlin 1890.

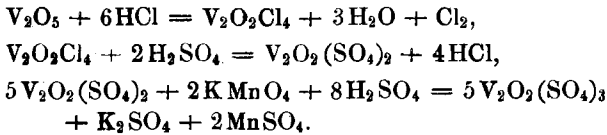
³⁾ Revue gén. de Chim. 4, 474 [1902], und Ann. de Chim. analyt. 7, 165 [1902].

auch auf dem Sandbade bei Gegenwart eines starken Ueberschusses reiner, concentrirter Salzsäure (D. 1.17) bis auf ein sehr kleines Volumen eingedampft, worauf man eine neue Menge der gleichen Säure hinzufügt. Nach dreimaligem Eindampfen mit je 50 ccm concentrirter Salzsäure kann man sicher sein, dass die Reduction des Vanadates eine vollständige ist; doch ist es empfehlenswerth, nur eine so kleine Quantität Substanz in Arbeit zu nehmen, dass sie im Maximum 0.1 g metallischem Vanadium entspricht. Nach dem dritten Eindampfen fügt man zu dem Rückstande etwa 5 ccm reiner, concentrirter Schwefelsäure und erhitzt behufs vollständiger Entfernung der Salzsäure auf dem Sandbade bis zum Auftreten weisser Dämpfe. Dann lässt man abkühlen, nimmt mit so viel Wasser auf, dass das Gesamtvolumen 300 ccm beträgt, erwärmt auf 60° und titrirt mit Permanganat bei dieser Temperatur. Ein Vergleich der auf diesem Wege erzielten Resultate mit den bei der Reduction mit schwefliger Säure gewonnenen zeigt, dass unter den angeführten Bedingungen die Reduction eine vollständige ist und die Ergebnisse sehr genaue sind.

Ich habe mit einer Natriumvanadatlösung gearbeitet, welche durch Auflösen eines bekannten Gewichtes Vanadinsäureanhydrid dargestellt war. Das Anhydrid wurde durch vorsichtiges Glühen von reinem, mit Alkohol gefälltem Ammoniumvanadat bereitet. Die Substanzmengen waren so bemessen, dass ein Liter der Lösung ungefähr 2 g V_2O_5 enthielt. Das Vanadinsäureanhydrid wurde direct im Platintiegel mit Natriumcarbonat und etwas Nitrat, oder besser noch mit Kaliumbisulfat aufgenommen. Wenn man den Gehalt der Lösung an V_2O_5 kennt, ist es leicht, die Menge des vorhandenen Vanadins zu berechnen.

Die Permanganatlösung enthält am besten etwa 1 g reines, krystallisirtes Salz im Liter. Man stellt sie unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln dar; um ihren Titer zu ermitteln, nimmt man 25 ccm der oben erwähnten Vanadinlösung, fügt 50 ccm reiner Salzsäure hinzu und dampft bis auf ein kleines Volumen ein. Nach drei Mal wiederholtem Eindampfen ist die Reduction des Vanadats mit Sicherheit zu Ende geführt. Schliesslich nimmt man mit einigen Cubikcentimetern Salzsäure auf, giebt 5 ccm reiner Schwefelsäure hinzu und erhitzt, bis weisse Dämpfe auftreten. Nach dem Abkühlen löst man in etwa 300 ccm Wasser und titrirt bei 60° mit Permanganat. Unter diesen Bedingungen wird das Oxydationsmittel sehr rasch absorbtirt, und die Endreaction tritt äusserst scharf ein.

Die einzelnen Phasen des Verfahrens lassen sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:



1 ccm $\frac{1}{50}$ -KMnO₄ entspricht 0.00512 g Vanadium. Den Vanadium-Titer einer Kaliumpermanganatlösung kann man durch Multiplikation ihres Eisen-Titers mit 0.9143 berechnen.

Die Reduction der Vanadinsäure mit Salzsäure bietet den besondern Vortheil, dass bei diesem Verfahren die Vanadin-Bestimmung auch in Gegenwart von Eisen, sowie — unter gewissen Bedingungen — auch bei Gegenwart von Chrom möglich ist. Diese Vorzüge machen sich besonders bei der Analyse metallurgischer Producte geltend¹⁾.

Bestimmung des Vanadins in den Stählen.

Die bisher übliche Methode war diejenige von Blair²⁾. Das Metall wird mit Hilfe von Salpetersäure gelöst, dann werden die entstandenen Nitrate durch mässiges Glühen in die Oxyde übergeführt, und diese mit einem Gemisch von Soda und Salpeter verschmolzen. Die Schmelze wird in Wasser aufgenommen, und das Aluminium durch schwaches Alkalisiren mit Soda abgeschieden; hierbei wird jedoch immer etwas Vanadium mitgerissen³⁾. Im Filtrat fällt man dann Vanadium, Chrom und Wolfram als Quecksilbersalze aus. Dieser Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und durch Erhitzen zersetzt. Das im Rückstand vorhandene Vanadinsäureanhydrid führt man durch erneutes Schmelzen mit Alkalicarbonat in Vanadat über. Schliesslich fällt man das Vanadium in Form von Ammoniummetavanadat aus und verglüht dieses zu reinem V₂O₅. Schon diese kurze Beschreibung giebt ein Bild von der Umständlichkeit der Methode und der zahlreichen Fehlerquellen, welche sie enthält. Diese Fehlerquellen fallen umso mehr in's Gewicht, je geringer die Menge des Vanadins ist.

¹⁾ Meine ersten Versuche zur Reduction des V₂O₅ mit Salzsäure und Titration mit Permanganat nach Umwandlung des V₂O₂Cl₄ in V₂O₂(SO₄)₂ datiren aus dem December 1902. Gooch und Stookey (Chem. News 87, 133 [20. März 1903]) haben gelegentlich als Controlle der nach dem Verfahren von Bunsen und Mohr gewonnenen Resultate die Titration des V₂O₂Cl₄ mit Permanganat in salzsaurer Lösung ausgeführt, wobei sie, um die Entwicklung von Chlor zu vermeiden, Mangansalz hinzufügten. Sie scheinen auf das praktische Interesse dieser Methode nicht aufmerksam geworden zu sein.

²⁾ Blair, Chemical Analysis of Iron, Lippincott, Philadelphia. Uebersetzt von Campredon. Leitfaden für den Hüttenchemiker, Bernard & Co., Paris.

³⁾ Vergl hierüber: Bettendorf, Pogg. Ann. 160, 126—131 [1877].

Arnold¹⁾ verschmilzt 5 g des fein gepulverten Stahls in einem Nickeltiegel mit 25—30 g Natriumsuperoxyd und bestimmt in der Schmelze die im Stahl vorhandenen Elemente, einschliesslich des Nickels, weil durch Corrosion des Tiegels während des Schmelzens nicht ganz unbedeutende Mengen dieses Metalls in Lösung gehen. Den Vanadiumgehalt ermittelt er nach dem Verfahren von Blair. Das von Arnold benutzte Verfahren der Aufschliessung ist meines Erachtens wenig vortheilhaft; ist der Stahl genügend fein pulverisirt, so gestaltet sich der Angriff des Superoxyds äusserst lebhaft, und Verluste durch Verspritzen oder Aufschäumen werden unvermeidlich. Andererseits bleibt die Aufschliessung unvollständig, sobald man den Stahl in Gestalt von Feilspähnen verwendet. Alles in allem bietet dieses Verfahren keine Vorzüge vor dem von Blair.

Vor ganz kurzer Zeit hat P. Nicolardot²⁾ vorgeschlagen, das Metall unter Luftabschluss mit ganz verdünnter Salzsäure zu lösen. Hierbei soll das Vanadium unangegriffen als Rückstand hinterbleiben, den man, nach Entfernung des Graphits sowie des Siliciums und Oxydation unter Luftzutritt, bei dunkler Rothgluth als V_2O_5 wägen könne. Die sehr beträchtlichen Fehlerquellen, welche einem derartigen Verfahren anhaften müssen, sind unschwer zu erkennen; vor allem ist man niemals sicher, schliesslich einen nur aus Vanadinsäureanhydrid bestehenden Niederschlag vor sich zu haben. Des weiteren zeigten einige, genau nach den Angaben Nicolardot's ausgeführte Controllversuche, dass sich die salzsaure Lösung in Folge eines Gehaltes an niederen Vanadiumchloriden stets färbt. Die Menge des so in Lösung gehenden und mithin für die Bestimmung verlorenen Vanadins erreicht im Mittel 25 pCt. des Gesamtbetrages an vorhandenem Vanadin.

Nach einem kurzen Hinweis auf die Carnot'sche Methode³⁾, bei welcher das Vanadin als in Sulhydraten lösliches Pentasulfid, V_2S_5 , gefällt wird, möchte ich nunmehr das von mir seit mehreren Monaten erfolgreich benutzte Verfahren mit allen erforderlichen Einzelheiten beschreiben.

Anwendung der Vanadinsäure-Reduction mit Salzsäure auf die Analyse der Stähle. (Em. Campagne.)

Princip der Methode. Das Metall wird mit Salpetersäure gelöst, die erhaltenen Nitrate werden durch Verglühen bei mässiger Temperatur in Oxyde übergeführt, und das Oxydgemisch in concentrirter Salzsäure aufgenommen. Erhitzt man nun diese $FeCl_3$ und

¹⁾ Electrochemist and Metallurgist, März-April 1902.

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 29, 468, 731 [1903]; vergl. auch Compt. rend. 136, 1548 [1903].

³⁾ Analyse des fers, aciers, fontes. Dunod, Paris 1896.

VOCl_3 enthaltende Lösung zum Sieden, so zerfällt Letzteres unter Chlorentwickelung und Bildung von VOCl_2 ¹⁾. Durch Ausschütteln mit Aether nach Rothe²⁾ lässt sich dann der Flüssigkeit der grössere Theil des Eisens entziehen. Die wässrige, die Gesamtmenge des Vanadins enthaltende Lösung wird hierauf mit concentrirter Salzsäure vermischt und längere Zeit im Sieden erhalten. Dann führt man die Chloride in Sulfate über, worauf das Eisen als Ferrisulfat, das Vanadin als blaues Divanadylsulfat vorliegt. Letzteres titirt man mit Permanganat.

Ausführung der Bestimmung. In einem Stehkolben löst man 5 g Stahl-Drehspähne mit 60 ccm Salpetersäure der Dichte 1.20. Um einen allzu heftigen Angriff der Säure zu vermeiden, empfiehlt es sich, das Metall mit einigen Cubikcentimetern Wasser zu übergiessen und die Säure nur portionsweise zuzufügen; eventuell kann es sogar nothwendig sein, den Boden des Kolbens durch Eintauchen in ein Gefäss mit kaltem Wasser abzukühlen. Schliesslich führt man den Lösungsprocess durch gelindes Anwärmen zu Ende, verdampft dann auf dem Sandbade zur Trockne und fährt mit dem Erhitzen fort, bis keine rothbraunen Dämpfe mehr auftreten. Diese Zersetzung vollzieht sich noch schneller, wenn man auf dem Eisenblech erhitzt. Die gewonnenen Oxyde werden nach dem Abkühlen in 50–60 ccm reiner Salzsäure gelöst, wobei man durch Umschütteln und mässiges Erwärmen die Auflösung fördert. Hierbei macht sich der Geruch des frei werdenden Chlors sehr deutlich bemerkbar. Ist alles in Lösung gegangen, so engt man das Volumen auf 40 ccm ein.



Die abgekühlte Flüssigkeit giesst man für die Anwendung des Rothe'schen Verfahrens in die Kugel des Carnot'schen³⁾ Apparates (vergl. nebenstehende Abbildung) ein und bringt durch Zufügen von reiner Salzsäure der Dichte 1.12, mit welcher man zuvor den zur Auflösung der Substanzprobe benutzten Kolben ausgespült hat, das Gesamtvolumen auf 60 ccm. Durch Oeffnen des Hahns A lässt man die Flüssigkeit dann in den inneren Theil des Apparates eintreten. Diese Operation wird sonderbarer Weise sehr erleichtert, wenn man zuvor einige Tropfen Aether in diesen Theil des Apparats einbringt; die Aetherdämpfe werden dann von dem ersten Tropfen der Eisenchloridlösung sofort absorbirt, demzufolge bildet sich ein partielles Vacuum, und die Lösung wird aus der Kugel schnell herausgesaugt. Falls es erforderlich scheint, wäscht man das Auflösungskölbchen mit Aether aus, giebt diesen Aether dann in die Kugel des Scheide-

¹⁾ A. Guyard, Bull. Soc. chim. 25, 350.

²⁾ Mittheilungen der Techn. Versuchsanstalt Berlin 10, 132.

³⁾ Carnot, Analyse des fers, aciers, fontes. Dunod, Paris 1896.

trichters, bringt sein Volumen auf 100 ccm (obere Marke der Kugel) und lässt den Aether dann in den Apparat einlaufen. Hierauf schliesst man den Hahn *A* und schüttelt mehrmals kräftig durch. Hierbei erhitzt sich die Lösung ziemlich stark, sodass es empfehlenswerth ist, sie von Zeit zu Zeit durch Eintauchen des Apparates in einen Standcylinder mit kaltem Wasser abzukühlen. Diese Vorsichtsmaassregel hat noch den weiteren Vortheil, dass sich die wässrige und die ätherische Schicht schneller trennen. Der Aether enthält schliesslich die Hauptmenge des Eisens, jedoch nur sehr geringe Spuren von Vanadium. Von dieser, für den Erfolg der gesammten Bestimmung in erster Linie wichtigen Thatsache kann man sich leicht dadurch überzeugen, dass man die Behandlung der wässrigen Schicht mit Aether wiederholt; hierdurch wird nur noch sehr wenig Eisen ausgeschüttelt. Verdampft man die ätherischen Lösungen zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Salzsäure oder Schwefelsäure auf, so findet man bei der Prüfung mit Wasserstoffsuperoxyd eben nur nachweisbare Spuren Vanadin.

Die wässrige Lösung zeigt im allgemeinen eine schön grüne Färbung; in gewissen Fällen besitzt sie jedoch eine braune Nuance, welche allmählich verschwindet und sehr wahrscheinlich auf die Gegenwart von Superoxyden im Aether zurückzuführen ist¹⁾. Man lässt nunmehr zunächst den grösseren Theil der wässrigen Lösung ausfliessen, fängt sie in dem Kölbchen auf, das zuvor zum Auflösen des Stahles gedient hatte, und lässt erst nach Verlauf mehrerer Minuten den Rest tropfenweise folgen. Dieses Verfahren ist nothwendig, um Verluste zu vermeiden, welche durch das Adhären der Flüssigkeit an den Wänden des Apparates um so leichter entstehen können, als sich die letzten Reste nur langsam im unteren Theil ansammeln. Man kann auch den Aether, sowie den Apparat mit einigen Cubikcentimetern Salzsäure der Dichte 1.12 waschen, doch nimmt diese Säure gewöhnlich etwas Eisen auf.

Wenn der Stahl etwas grössere Mengen Silicium enthält, kann es sich ereignen, dass die entstandene Kieselsäure den Hahn *B* verstopft und so das Ausfliessen der wässrigen Lösung verhindert. In diesem Falle muss man von neuem schütteln und den Hahn *B* öffnen, bevor die Kieselsäure Zeit findet, sich in *C* anzusammeln; die ausfliessende Lösung nimmt dann die Kieselsäure-Flocken mit.

Die erhaltene wässrige Lösung wird behufs Verjagung des gelösten Aethers auf ein kleines Volumen eingedampft²⁾, der Rückstand

¹⁾ Wie bekannt, kann ozonisirter Aether an Stelle des Wasserstoffsuperoxydes zum Nachweis von Vanadinsalzen dienen.

²⁾ Fürchtet man eine partielle Reduction des Ferrichlorids durch den Aether, so kann man, nachdem Letzterer verjagt ist, etwas Kaliumchlorat zufügen; ich habe jedoch eine derartige Reduction niemals wahrgenommen und diese Sicherheitsmaassregel deshalb nicht in Anwendung gebracht.

in 50 ccm reiner Salzsäure aufgenommen, die Lösung concentrirt und von neuem sehr stark eingengt. Alsdann nimmt man nochmals in Salzsäure auf und dampft zum dritten Male ein. Nunmehr kann man sicher sein, dass alles Vanadin in VOCl_2 umgewandelt ist. Der Rückstand wird deshalb mit 5 ccm reiner, concentrirter Schwefelsäure vermischt und im Sandbade erhitzt, bis weisse Nebel aufzutreten beginnen. Dann lässt man langsam abkühlen und nimmt mit 250—300 ccm warmem Wasser auf, um die Sulfate des Eisens und Divanadyls in Lösung zu bringen; falls nöthig, erhitzt man zur Beförderung dieses Lösungsvorganges noch einige Zeit weiter. Die so erhaltene Flüssigkeit ist, je nach der Menge des vorhandenen Vanadins, mehr oder weniger stark blau gefärbt; enthält sie Kieselsäure in störender Menge, so muss filtrirt werden.

Titration. Es empfiehlt sich sehr, die Titration bei etwa 60° vorzunehmen, weil bei dieser Temperatur der Endpunkt sehr scharf erkennbar ist und die durch 3—4 Tropfen Permanganat hervorgerufene Rothfärbung wenigstens $\frac{1}{2}$ Stunde bestehen bleibt. Ein weiterer günstiger Umstand ist der, dass die Salzsäure zuvor vollständig entfernt wurde. Die kleinen Mengen Eisen (etwa 0.05 g aus 5 g Stahl), welche die Lösung in Form von Sulfat enthält, beeinträchtigen die Schärfe der Endreaction in keiner Weise.

Wenn man einen Vanadin-Stahl zu analysiren hat, welcher 2 und mehr Procent des seltenen Metalles enthält, so nimmt man an Stelle von 5 g nur 2.5 g Substanz in Arbeit, denn bei Gegenwart von allzuviel Vanadium ist die zu titrende Lösung gegen das Ende der Bestimmung gelb gefärbt, wodurch die Empfindlichkeit des Endpunktes etwas vermindert wird.

Ferrovandium.

Die Auflösung und die Abscheidung des Eisens werden wie beim Stahl ausgeführt. Mit Rücksicht auf die vorhandene Menge Vanadin genügt es, 1 g Metall zur Analyse zu verwenden; die nach der Anwendung des Rothe'schen Verfahrens erhaltene Flüssigkeit wird dann auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in vier gleiche Theile getheilt. Zwei dieser Theile, von welchen ein jeder 0.25 g Substanz entspricht, werden zur Titration verwendet.

Liegt ein sehr vanadinreiches Material (mit 25 und mehr Procent Vanadin) vor, so kann man auf die Entfernung des Eisens ganz verzichten. Die Lösung der Chloride wird dann wiederholt mit einem grossen Ueberschuss Salzsäure eingedampft, dann die Umwandlung der Chloride in die Sulfate bewirkt und schliesslich titrirt. Wegen der Gegenwart des Ferrisulfats ist der Endpunkt der Titration in diesem Falle etwas weniger scharf zu erkennen, und man muss deshalb die

Veränderungen in der Nuance der Flüssigkeit sehr genau beobachten. Anderenfalls kann man leicht etwas zu viel Permanganat hinzusetzen und so etwas höhere Vanadin-Zahlen erhalten als bei der vollständigen Methode.

Behufs Controlle der erzielten Resultate kann man eine Bestimmung des Eisens vornehmen. Zu diesem Zwecke titirt man, ohne zuvor das Eisen zu entfernen, das Vanadin mit Permanganat und reducirt dann die Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Nachdem sich im Verlauf einiger Stunden der Schwefel abgesetzt hat, verjagt man den Schwefelwasserstoff durch längeres Kochen und titirt von neuem mit Permanganat. Die so erhaltene Zahl entspricht dem vorhandenen Eisen + Vanadin; man zieht von derselben die dem Vanadin allein entsprechenden Cubikcentimeter ab und findet dann durch eine leichte Rechnung den Procentgehalt der Legirung an Eisen¹⁾.

Bei der Umwandlung der Chloride in die Sulfate geht die Kieselsäure gleichzeitig in die unlösliche Form über; sie kann deshalb ohne weiteres abfiltrirt und nach bekanntem Verfahren zur Wägung gebracht werden.

Das Aluminium wird in einer besonderen Probe von 1 g bestimmt, und zwar verwendet man hierfür eine Lösung der Chloride, welche nur noch sehr wenig freie Säure enthält. Aus dieser Lösung fällt man bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Natriumhyposulfit das Aluminium in Form seines Phosphates aus nach der wohlbekannten, zur Trennung von Eisen und Aluminium dienenden Methode.

Cuprovanadium.

Diese Legirung wird von Salpetersäure sehr leicht angegriffen. Zur Auflösung nimmt man 1 g Substanz und bestimmt in dieser Lösung zunächst das Kupfer elektrolytisch, dann dampft man zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand, um die Nitate in Oxyde umzuwandeln. Hierauf löst man in concentrirter Salzsäure, dampft wiederholt ein, führt die Chloride in Sulfate über und titirt das Vanadin mit Permanganat.

Aluminovanadium.

Zur Untersuchung gelangte eine sehr vanadinreiche Probe der Legirung mit 72.6 pCt. V, die wahrscheinlich durch Reduction von Vanadinsäureanhydrid mit Aluminium nach dem Verfahren von Goldschmidt dargestellt worden war. Die Vanadin-Bestimmung bot keine

¹⁾ Vanadin-Titer \times 1.0937 = Eisen-Titer.

Schwierigkeit; es genügte, die Operation, wie beim Ferrovandium, ohne vorhergehende Abscheidung des Eisens (höchstens 0.10 g) zu leiten.

Für die Bestimmung von Eisen und Aluminium entfernt man zunächst wie folgt den grösseren Theil des Vanadins: Die Lösung, welche die Metalle als Chloride oder Sulfate enthält, wird mit Wasserstoffsperoxyd bei gelinder Wärme peroxydirt und dann mit so viel Natriumcarbonat versetzt, dass ihre Reaction schwach alkalisch ist. Werden Eisen und Aluminium nunmehr als Oxyde gefällt, so reissen sie nur Spuren Vanadium mit nieder. Nimmt man sie nochmals in verdünnter Salzsäure auf und wiederholt die Fällung, so erhält man sie in völlig reiner Form. Das Gemisch von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ wird nach dem Wägen in Kaliumbisulfat gelöst, die Masse mit Wasser aufgenommen, das Eisen mit Zink reducirt und mit Permanganat titrirt. Die directe Anwendung der Hyposulfit- und Natriumphosphat-Methode lieferte nur einen mit erheblichen Mengen Vanadinsäureanhydrid verunreinigten Niederschlag.

Vanadinhaltige Eisenerze.

Auch für derartige Erze ist meine Methode verwendbar. Man löst etwas mehr als 10 g des Minerals in concentrirter Salzsäure, verdampft den Ueberschuss der Säure und behandelt mit Aether. Die wässrige Lösung wird dann wie schon oben unter Stahl angegeben weiterbehandelt.

Auf die vollständige Analyse der Stahlsorten, im besonderen auf die Bestimmung der übrigen Bestandtheile (Kohlenstoff, Silicium, Nickel, Kupfer, Phosphor und Schwefel) ist die Gegenwart von Vanadium ohne Einfluss; die allgemeinen Methoden sind auch hier direct anwendbar. Holverschelt (Inaug.-Dissert., Berlin 1890) räth, die Reduction des V_2O_5 zu V_2O_4 vor der Fällung des Phosphors mit Molybdänlösung vorzunehmen.

Dagegen können die Nickelsalze, deren grüne Färbung complementär zu der rothen Permanganat-Färbung ist, wenn sie in grösseren Quantitäten vorhanden sind, bei der Vanadium-Titration das Beobachten des Endpunktes unmöglich machen. Wahrscheinlich dürfte es möglich sein, ohne Nachtheil für die spätere Bestimmung des Vanadiums das Nickel auf elektrolytischem Wege zu entfernen. Da mir jedoch ein derartiger Fall noch nicht vorgekommen ist, stehen mir hierüber persönliche Erfahrungen nicht zur Verfügung.

Die Mehrzahl der anderen Elemente, Mangan, Kupfer, Aluminium u. s. w., welchen man in den verschiedenen Stahlsorten begegnen

kann, üben auf die Vanadinbestimmung nach der oben beschriebenen Methode keinen Einfluss aus. Nur das Chrom kann nicht gleichzeitig bestimmt werden, da dessen Sulfat bei der Temperatur, bei welcher man die Titration vornimmt, vom Permanganat ebenfalls oxydirt wird. Da aber das gleichzeitige Vorkommen von Vanadin und Chrom, welche die Eigenschaften des Stahles in analoger Weise, jedoch in verschiedenem Grade, ändern, ein ziemlich seltenes ist, so soll hier nicht näher darauf eingegangen werden, vielmehr die Behandlung von Lösungen, welche gleichzeitig Chrom und Vanadin enthalten, für eine spätere Mittheilung vorbehalten bleiben.

Zum Schluss möchte ich nur noch auf die vielfachen Anwendungen aufmerksam machen, welche die ingeniöse Methode Rothe's finden kann. Bisher ist sie mit grösstem Erfolg für die Scheidung grosser Mengen Eisen von kleinen Quantitäten der folgenden Metalle verwerthet worden: Aluminium, Kupfer, Nickel, Kobalt, Mangan, Chrom, Titan, Zink, Alkali- und Erdalkali-Metalle. Meiner Erinnerung nach ist sie jedoch noch nicht für die Bestimmung des Molybdäns nutzbar gemacht worden, obwohl es sehr wahrscheinlich ist, dass sie auch hier die besten Dienste leisten wird. Aus diesem Grunde beabsichtige ich, die angeregte Frage der experimentellen Prüfung zu unterziehen.

Experimentelle Belege.

A. Vergleich der Reduktionsstufen, welche mit schwefliger Säure (Gerland) und mit Salzsäure erreicht wurden.

V mg	ccm KMnO_4	
	SO_2	HCl
1.8	1.3	1.3
3.6	2.4	2.4
7.2	4.6	4.55
18.0	11.2	11.15
36.0	21.8	21.7
72.0	11.9	11.8
108.0	17.9	18.0

Angewendet wurden wachsende Mengen einer Natriumvanadat-Lösung, welche zunächst drei Mal mit stark überschüssiger, concentrirter Salzsäure eingedampft, dann mit Schwefelsäure wie oben angegeben behandelt und schliesslich mit Permanganat titirt wurde. Die gleiche Lösung wurde mit einem grossen Ueberschuss schwefliger Säure reducirt, dann

der unverbrauchte Rest des Reduktionsmittels durch längeres Kochen entfernt und die Flüssigkeit nunmehr ebenfalls mit Permanganat titirt. Die beiden letzten Titrationen sind mit einer stärkeren Kaliumpermanganat Lösung ausgeführt. Man erkennt aus den Resultaten, dass schweflige Säure und Salzsäure die Lösung bis zur gleichen Stufe reduciren, und dass die verbrauchten Volumina Permanganat proportional den vorhandenen Mengen Vanadin sind, wenn man berücksichtigt, dass 0.2 ccm des Oxydationsmittels nöthig sind, um 300 ccm der zu titirenden Lösung rosa zu färben.

B. Einfluss von Ferrisulfat auf die Empfindlichkeit des Endpunktes.

Fe	Vol. der KMnO ₄ - Lösung	
		5 g Clavierdraht wurden in Eisenchlorür, dann in Ferrisulfat umgewandelt und die Lösung auf ein bekanntes Volumen verdünnt. Bestimmte Bruchtheile dieses Volumens, welche mithin eine bekannte Menge Eisen enthielten, wurden mit destillirtem Wasser auf 300 ccm verdünnt und mit Permanganat-Lösung (1 g Salz im Liter) vermischt.
0.1 g	0.4	
0.2 »	0.4	
0.3 »	0.5	
0.5 »	0.6	
	(in der Wärme 0.7)	

C. Entfernung des Eisens durch Ausschütteln mit Aether.

Proben von je 5 g Clavierdraht wurden in Ferrichlorid verwandelt und zu den Lösungen bekannte Mengen Vanadin in Form einer salzsauren Lösung von Ferrovandium mit ebenfalls bekanntem Gehalt hinzugegeben. Dann wurde die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen, etwa 40 ccm, eingeengt, nach dem Verfahren von Rothe mit Aether behandelt und das Vanadin titirt. Da die Wichtigkeit dieser Prüfung mir wohlbekannt war, habe ich diese Controllbestimmungen mehrfach, und zwar mit verschiedenen Mengen Vanadin, wiederholt. In allen Fällen fand ich die Gesamtmenge des zugefügten Vanadins wieder.

Beispiel: 25 ccm (= 0.090 g V) einer Ferrovandiumlösung erforderten 52.2 ccm Permanganatlösung = 0.0894 g V.

Um eine Idee von der Exactheit der erhaltenen Resultate zu geben, theile ich die Ergebnisse mit, welche dieselbe Stahlprobe bei der Titration mit drei verschiedenen starken Permanganatlösungen geliefert hat:

1. 1.022, 2. 1.016, 3. 1.035 pCt. Vanadium.

Vollständige Analyse
eines Ferrovandiums und eines sehr vanadinarmen Cuprovandiums.

Fe	72.46	Al	1.714
Al	9.74	V	0.687
V	17.15	Cu	96.000
Mn	Spuren		
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>		<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
	99.35		98.401