

Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

(XIII. Mitteilung)

Die Überprüfung der Gewichtsanalyse des Vanadins und zwei neue Methoden zu seiner Bestimmung

Von

Ludwig Moser und Oskar Brandl

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Dezember 1928)

In der vorliegenden Abhandlung wird die Überprüfung der bereits bekannten Bestimmungsmethoden des Vanadins auf gewichtsanalytischem Wege vorgenommen und werden zwei neue Methoden angegeben, wodurch dieses Metall bestimmt werden kann; die eine beruht auf seiner Fällung als Silberorthovanadat, nach der anderen wird es als Bleipyrovanadat niedergeschlagen, und da beide Verbindungen neben ihrer Schwerlöslichkeit noch den Vorteil eines größeren Molekulargewichtes haben, so läßt sich das Vanadin sehr genau bestimmen. Außerdem ist es uns gelungen, die schon seit Berzelius bekannte und vielfach, aber nicht durchwegs mit gutem Erfolge bearbeitete Fällung des Vanadins mit Quecksilber(I)-nitrat so weit zu verbessern, daß sie nun auch als einwandfreie Vanadinbestimmungsmethode gelten darf.

Die vielfachen Schwierigkeiten, die sich bei der Analyse des Vanadins ergeben, liegen im Wesen dieses Elementes, das in nicht weniger als fünf verschiedenen Oxydationsstufen auftritt, von denen allerdings nur drei analytische Bedeutung haben, also die V(V)-, V(IV)- und V(III)-Stufe; von ihnen besitzt V(V) Säurecharakter mit Ortho-, Pyro- und Metaverbindungen, und alle diese schwachen Ionen zeigen eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von polymerisierten Molekülen; äußerlich ist der Übergang in Polyvanadinsäuren an der Gelbfärbung der wässrigen Lösungen zu erkennen. Finden nun Umsetzungen mit anderen Ionen statt, so kann es vorkommen, daß Vanadate dieser verschiedenen Typen gleichzeitig oder nacheinander entstehen, oder daß sich derartige Gleichgewichte einstellen, die zu keiner einheitlichen festen Phase führen. Das in seinen sauren Lösungen blaue, in alkalischen Lösungen braune V_2O_4 besitzt amphotere Eigenschaften mit den Ionen VO'' , VOH''' , $V(IV)$ und V_4O_9'' , während V_2O_3 basenbildend ist und deren Lösung grün gefärbte Ionen liefert. Diese große Mannigfaltigkeit und teilweise Unbeständigkeit der Ionen des Vanadins, das sich

bald mit Säuren, bald mit Basen paart, ist auch der Grund, daß seine Scheidung von einer Anzahl anderer Metalle gewisse Schwierigkeiten bereitet.

I. Zum Nachweis des Vanadins.

Da es sich in der vorliegenden Abhandlung oft darum handelte, ganz kleine Mengen von Vanadin sicher zu erkennen, so wurden die bekannten Reaktionen auf dieses Element überprüft und gefunden, daß sich am besten H_2O_2 hierzu eignet.

1. Mit Wasserstoffsuperoxyd.

Man setzt es in 3- bis 6%iger Lösung tropfenweise am besten zur stark schwefelsauren Alkalivanadatlösung, wobei nicht, wie man bisher annahm, Pervanadinsäure HVO_4 , sondern nach den eingehenden Untersuchungen von Julius Meyer¹ Peroxovanadansulfat $[V(O_2)]_2(SO_4)_3$ entsteht. Die je nach der Konzentration des Vanadat-Ions entstehende Gelb- bis Rotbraunfärbung ist kennzeichnend für die Anwesenheit von Vanadin, das noch bei einer Verdünnung von 1:600.000 nachweisbar ist. Bei Gegenwart von Ti(IV)ion muß H_2F_2 zugesetzt werden.

2. Mit Phosphorwolframsäure.

Man versetzt die Vanadatlösung mit wenig $NaWO_3$ und ein bis zwei Tropfen H_3PO_4 ($D = 1.6$), wobei Rotfärbung entsteht. Es lassen sich so nach Rothenbach² noch $5 \cdot 10^{-6} g V_2O_5$ in $5 cm^3$ Lösung nachweisen.

3. Mit Kaliumrhodanid.

Dieses gibt mit Vanadaten noch bei einer Verdünnung von 1:20.000 eine stark blaue Färbung³.

4. Mit Tannin.

Diese von Matignon⁴ angegebene Reaktion wird am besten nach eigenen Erfahrungen⁵ in essigsaurer Lösung ausgeführt, wobei unter Reduktion des V_2O_5 zu V_2O_4 die tiefblaue Gerbsäureadsorptionsverbindung entsteht, die sich besonders zur quantitativen Bestimmung von kleinen Vanadinmengen eignet.

Wenig kennzeichnend ist die Reaktion mit Diphenylamin⁶ und jene mit Strychnin⁷.

¹ J. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Ch. 161, 321 (1927).

² Rothenbach, Diss., Berlin 1891.

³ Ellram, C. II, 211 (1896).

⁴ Matignon, C. rend. 138, 82 (1904).

⁵ Moser und Singer, Monatsh. f. Ch. 48, 687 (1927).

⁶ Meaurio, Zeitschr. f. anal. Ch. 61, 240 (1922).

⁷ Gregory, Ch. News 100, 221 (1909).

II. Die Reindarstellung von Ammoniumvanadat.

Wir benützten ein Präparat von Kahlbaum, dessen Gehalt an V_2O_5 durch Verglühen bestimmt wurde; es wurde durchschnittlich ein Prozentgehalt von 77.50 gegen den berechneten Gehalt von 77.75% V_2O_5 gefunden. Da außer einer Spur Eisen keine Verunreinigungen nachgewiesen werden konnten, so vermuteten wir, daß das Salz nicht ganz trocken war. Trotzdem aber wollten wir es durch Umfällen und Umkristallisieren ganz sicher im reinen Zustande zur Verfügung haben. Wir lösten es in heißem H_2O und fällten es mit einer heiß gesättigten NH_4Cl -Lösung, filtrierten und wuschen mit kaltem H_2O chlorionfrei aus. Dieser Vorgang wurde nochmals wiederholt und das erhaltene NH_4VO_3 aus schwach ammoniakalischem, heißem H_2O umkristallisiert und im Wasserstrahlpumpen-Vakuum bei 30° getrocknet; sein Gehalt an V_2O_5 betrug nun durchschnittlich 77.65%.

III. Die Bestimmung des Vanadins als Ammoniummetavanadat.

Es ist die älteste Bestimmung des Vanadins⁸, die bereits von vielen Seiten⁹ angewendet und überprüft wurde, so daß über die beste Art ihrer Durchführung kaum Zweifel bestehen werden. Wenn trotzdem manchmal zu niedrige Ergebnisse erhalten werden, so rührt dies weniger von der Art der Fällung, sondern davon her, daß V_2O_5 bei ungefähr 300° bei Gegenwart von NH_4Cl teilweise flüchtig ist, was wir durch eine größere Anzahl von Versuchen sicher festgestellt haben. Da man aber wegen der Löslichkeit von NH_4VO_3 in Wasser mit gesättigter NH_4Cl -Lösung auswaschen muß, so muß das Erhitzen des Niederschlages in besonderer Weise geschehen. Die nachstehende Arbeitsvorschrift lehnt sich im Wesen an die von Gooch und Gilbert¹⁰ ausgearbeiteten Arbeitsbedingungen an.

Arbeitsvorschrift.

Man versetzt die Alkalimetavanadatlösung mit dem gleichen Volumen einer kalt gesättigten Ammoniumchloridlösung, fügt einige Tropfen Ammoniak zu und dampft auf dem Wasserbade bis zum ursprünglichen Flüssigkeitsvolumen ein. Nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte wird filtriert und mit möglichst wenig kalt gesättigter NH_4Cl -Lösung gewaschen; der Niederschlag läßt sich mit einem Gummischer in den Gegensatz zu den Angaben von Gooch und Gilbert ganz gut von den Gefäßwänden entfernen. Nach dem Trocknen des Niederschlages bei ungefähr 100 bis 110° wird er vom Filter gebracht, dieses in einem bedeckten Platintiegel zuerst auf ungefähr 150° zur Entfernung des NH_4Cl erhitzt, hierauf verascht und dann erst das NH_4VO_3 durch Glühen in V_2O_5 übergeführt. In gleicher Weise wird dann der in den Tiegel gebrachte Niederschlag vom anhaftenden NH_4Cl befreit und die bei Rotglut geschmolzene V_2O_5 durch

⁸ Sefström, Pogg. 21, 43 (1831).

⁹ Rose-Finkener, Handbuch d. analyt. Ch., 6. Aufl., 1871, S. 363.

Schaffarik, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien 21, 333 (1856), 22, 3 (1858).

Holverschuit, Diss., Berlin 1890; Cormimboef, C. 1902, II. 539.

¹⁰ Gooch und Gilbert, Zeitschr. f. anorg. Ch. 32, 174 (1902).

Schwenken des Tiegels an den Wänden verteilt, wodurch der Luftsauerstoff allenfalls vorhandene niedrige Oxyde des Vanadins wieder rasch oxydiert. Die so erhaltene V_2O_5 ist von dunkelroter Farbe mit violettem Stich, in dünner Schichte besitzt sie eine gelbbraune Färbung.

Das zuweilen empfohlene Abbrauchen mit HNO_3 oder NH_4NO_3 ist bei dieser Arbeitsweise überflüssig.

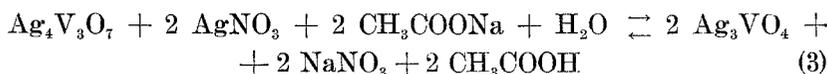
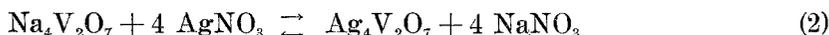
Angewendet: V_2O_5	0·0795	Gefunden: V_2O_5	0·0795
	0·0795		0·0796
	0·0795		0·0796
	0·1590		0·1585
	0·1590		0·1591
	0·1590		0·1590

IV. Die Bestimmung des Vanadins als Silberorthovanadat.

Browning und Palmer¹¹ haben die Fällung des Vanadins als Silbermetavanadat $AgVO_3$ bereits vor längerer Zeit vorgeschlagen und wir können diese Methode auf Grund eigener Erfahrungen als sehr genau und einfach durchführbar empfehlen¹².

Wir wollten nun untersuchen, ob es nicht möglich wäre, die Fällung der Vanadinsäure durch Silberion als Silberorthovanadat Ag_3VO_4 zu erreichen, das wegen seines größeren Molekulargewichtes eine scharfe Vanadinbestimmung ermöglichen müßte.

Wir überzeugten uns durch verschiedene Vorversuche, daß es möglich ist, dann zum Ag_3VO_4 zu gelangen, wenn man die Fällung bei Gegenwart von Natriumazetat vornimmt. Dieses wirkt in wässriger Lösung zufolge Hydrolyse als schwache Base auf das in Lösung befindliche Alkalimetavanadat ein, und man kann dann bei passend gewählten Versuchsbedingungen zum Alkalipyro- oder Orthovanadat gelangen, wobei im Wesen folgende Gleichungen gelten:



Tritt das in der Kälte gefällte $Ag_4V_2O_7$ mit überschüssigem $AgNO_3$ in Wechselwirkung und wird dann zum Sieden erhitzt, so findet, wie wir feststellten, die Bildung von Ag_3VO_4 statt.

Daß diese Überlegungen richtig waren, wird durch die folgenden Versuche bewiesen.

Es wurden 200 cm^3 einer Lösung von NH_4VO_3 (sie enthielt 5·594 g NH_4VO_3 je l) mit 2 g Natriumazetat versetzt, zum Sieden erhitzt und mit einem Überschuß von $AgNO_3$ gefällt. Der mehr als $AgVO_3$ hellgelb gefärbte,

¹¹ Browning und Palmer, Zeitschr. f. anorg. Ch. 68, 263 (1910).

¹² Die darauf bezughabenden Analysen sind in der Dissertation von O. Brandl enthalten.

käsige Niederschlag wurde durch einen Porzellansintertiegel filtriert und mit kaltem H_2O gewaschen, das Filtrat war frei von Vanadin. Nach dem Trocknen bei ungefähr 110° wurde der Tiegel in einen Unterlagstiegel gestellt, dieser auf Rotglut erhitzt und dann gewogen.

Angewendet: V_2O_5	0·1087	Gefunden: $Ag_3V_2O_7$	0·3819	Fehler: V_2O_5	— 0·99%
	0·1087		0·3846		— 0·29
	0·1087		0·3889		+ 0·83

Die Zusammensetzung des Niederschlages ist nahe jener des Silberpyrovanadates, es scheint aber, wie durch die Versuche dargetan wurde, schwer, die Umsetzung so zu gestalten, daß tatsächlich nur diese feste Phase erhalten wird.

Dagegen gelingt es, wie die folgenden Versuche zeigen, Silberorthovanadat quantitativ zu erhalten, wenn man die nach der Reaktion (3) entstehende Essigsäure durch wenig Ammoniak neutralisiert und wie folgt verfährt:

Arbeitsvorschrift.

Die bis zu 0·2 Alkalinivanadat enthaltende Lösung wird auf 200 cm^3 verdünnt, mit 3 g Natriumazetat¹³ und $0\cdot5\text{ cm}^3$ Ammoniak ($D = 0\cdot95$) versetzt, dann Silbernitratlösung im Überschuß zugefügt. Nach dem Erhitzen zum Sieden läßt man $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem kochenden Wasserbade stehen und überzeugt sich von der Vollständigkeit der Fällung durch Zugabe einiger Kubikzentimeter Silbernitrat. Entsteht eine Trübung, so kocht man so lange, bis die überstehende Flüssigkeit klar genug ist. Der braune, dichte Niederschlag von Ag_3VO_4 setzt sich rasch zu Boden und wird durch einen Porzellansintertiegel filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, bei 110° vorgetrocknet und schließlich mit einem Schutztiegel mit direkter Flamme erhitzt, wobei das Ag_3VO_4 zu einer dunkelbraunen dichten Masse zusammenbackt.

Geht man von einer alkalischen Vanadatlösung aus, so wird die siedende Lösung so lange tropfenweise mit HNO_3 versetzt, bis die entstandene Gelbfärbung nicht mehr verschwindet. Erst dann erfolgt der Zusatz einiger Tropfen Ammoniak bis zur Entfärbung, wobei man eine praktisch neutrale Vanadatlösung erhält. Ist die Alkalinivanadatlösung sauer, so wird zur siedenden Flüssigkeit $NaOH$ bis zur eintretenden Entfärbung tropfenweise zugefügt.

Angewendet: V_2O_5	0·1087	Gefunden: Ag_3VO_4	0·5241	Fehler: V_2O_5	— 0·02%
	0·1019		0·4912		± 0·00
	0·0408		0·1961		— 0·30
	0·2038		0·9831		+ 0·08
	0·1019		0·4914		+ 0·05
	0·1056		0·5093		+ 0·06
	0·1094		0·5272		± 0·03
	0·1019		0·4912		± 0·00

Es wurden hiezu Stammlösungen benutzt, die im Liter 4·35, 4·076 und 4·226 g V_2O_5 enthielten; ihr Titer wurde nach der Methode von Browning und Palmer bestimmt.

¹³ Das zur Verwendung kommende Natriumazetat muß frei von $KMnO_4$ reduzierenden Stoffen sein, da sonst zu niedrige Werte für Vanadin gefunden werden.

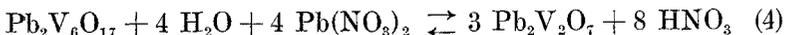
Aus den Analysenergebnissen ist zu ersehen, daß man nach dieser Methode sehr genaue Werte für Vanadin erhält.

V. Die Bestimmung des Vanadins als Bleipyrovanadat.

Bis jetzt ist unseres Wissens noch von keiner Seite der Versuch unternommen worden, eines der schwerlöslichen Bleivanadate zur gravimetrischen Bestimmung von V_2O_5 heranzuziehen. Unsere beim Silber gemachten Erfahrungen ermutigten, auch das Bleion als Fällungsmittel für Vanadinsäure zu versuchen. Fällt man eine Alkalivanadatlösung mit Bleinitrat unter verschiedenen Bedingungen, so kann man schon aus dem Wechsel der Farbänderungen des erhaltenen Niederschlages von Orange über Gelb nach Weiß erkennen, daß sich verschiedene Bleivanadatverbindungen stufenweise bilden, wobei Azidität der Lösung, Temperatur und $[Pb^{II}]$ eine Rolle spielen.

Wir gingen zuerst von einer Lösung von Alkalivanadat, die Natriumazetat enthielt, aus, sie wurde in der Siedehitze mit Bleinitrat gefällt; der mit Wasser gewaschene Niederschlag wurde nach dem Trocknen gegläht und sein Gewicht bestimmt. Seine Zusammensetzung lag zwischen Bleipyro- und Bleiorthovanadat. Da wir aber von der Fällung mit $AgNO_3$ her wußten, daß in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumazetat $V_2O_7^{II}$ vorliegt, so lag die Vermutung nahe, die sich aber später als nicht richtig erwies, daß starke Adsorption von Pb^{II} die Ursache der nicht einheitlichen Zusammensetzung des Niederschlages war. Ohne daß nun auf die vielfach veränderten Versuchsbedingungen, wie Verwendung verschiedener Bleisalze als Fällungsmittel und Änderungen in ihrer Konzentration und der Fällungstemperatur im einzelnen eingegangen werden soll, sei nur erwähnt, daß die Ergebnisse deshalb keine besseren wurden.

Dagegen führt die Fällung aus salpetersaurer Lösung zum Ziel, wir beobachteten, daß die Reaktion in 2 Stufen verläuft, wobei zuerst $Pb_2V_6O_{17}$ entsteht, das sich erst nach und nach zu $Pb_2V_2O_7$ umwandelt:



Dieses Gleichgewicht kann dann im gewünschten Sinne von links nach rechts günstig beeinflusst werden, wenn man die gebildete $[H^+]$ bis auf einen geringen Rest durch Zugabe von $KBr + KBrO_3$ wegnimmt, dabei bleibt die Flüssigkeit immer noch sauer, was für die Bildung von Pyrovanadat von Wichtigkeit ist, und man gelangt so sicher zu einer definierten Endwasserstoffionkonzentration.

Angewendet: V_2O_5 0·0433	Gefunden: $Pb_2V_2O_7$ 0·1547	Fehler V_2O_5 + 3·48 %
	0·1437	— 3·88
	0·1454	— 2·75
	0·1420	— 5·02

Die Ergebnisse sind zweifellos noch zu niedrig, es läßt sich jedoch dieser Fehler, wie weiter unten gezeigt werden wird, durch eine geringfügige Änderung der Fällungsvorschrift verbessern.

Bei diesen Versuchen war deutlich zu erkennen, daß die Fällung in zwei Stufen vor sich geht, indem zuerst aus der sauren Lösung in der Siedehitze ein rotbrauner Niederschlag erhalten wird, der, wie wir uns überzeugten (siehe unten), aus $Pb_2V_6O_{17}$ besteht; diese mit großer Geschwindigkeit entstehende Primärform lagert sich beim Vorhandensein eines Überschusses an Pb^{++} und bei sinkender Azidität der Flüssigkeit in gelbes, schwerlösliches Bleipyrovanadat $Pb_2V_2O_7$ um und das Filtrat ist frei von Vanadin. Der Übergang erfolgt fast augenblicklich, wenn die $[H^+]$ auf den durch das System $5KBr + KBrO_3$ bedingten Wert gesunken ist¹⁴; wichtig ist, daß die Lösung dabei sauer, wenn auch sehr schwach sauer, bleibt und nicht neutral oder alkalisch werden kann.

Folgende einfache Versuche sollen dartun, daß sich zuerst tatsächlich $Pb_2V_6O_{17}$ bildet, das dann beim Abfangen der Hauptmenge des H^- -Ions in das schwerlösliche $Pb_2V_2O_7$ übergeht.

Versuch 1.

200 cm^3 einer NH_4VO_3 -Lösung wurden kalt mit $Pb(NO_3)_2$ versetzt, bis sich der flockige Niederschlag zu Boden setzte, dann wurde noch ein Drittel Volumen $Pb(NO_3)_2$ -Lösung zugefügt, der Niederschlag in HNO_3 gelöst, diese bis auf einen kleinen Rest mit $NaOH$ entfernt und nach Zusatz von 0.1 g $KBrO_3$ unter Durchleiten von Luft¹⁵ zum Sieden erhitzt. Nun wurde in Pausen von 10 Minuten dreimal je 1 cm^3 einer molaren KBr - $KBrO_3$ -Lösung zugesetzt und nach einer Gesamtkochdauer von 25 Minuten der entstandene rotbraune Niederschlag heiß filtriert, mit kaltem H_2O gewaschen, bei 110° getrocknet und unter der Annahme, daß er $Pb_2V_6O_{17}$ sei, gewogen (1. Auswage).

Das stark vanadinhaltige Filtrat wurde durch weiteres Kochen unter Zusatz von 13 cm^3 der Bromid-Bromatlösung behandelt, wobei wieder ein Niederschlag erhalten wurde, der nach dem Waschen schwach geglüht und dann als $Pb_2V_2O_7$ gewogen wurde (2. Auswage).

Angewendet 200 cm^3 NH_4VO_3 entsprechend	0.2113 g V_2O_5
Gefunden $Pb_2V_6O_{17}$ 0.1322 g (1. Auswage) entsprechend	0.0727 g V_2O_5
Gefunden $Pb_2V_2O_7$ 0.4812 g (2. Auswage) entsprechend	0.1394 g V_2O_5
Gefunden Summe V_2O_5	0.2121 g V_2O_5

Die Differenz gegenüber der berechneten Menge V_2O_5 beträgt also +0.37%.

Daraus ist zu ersehen, daß zuerst das Bleihexavanadat fällt, das beim Rückgang der Azidität bis zu einem bestimmten kleinen p_H mit überschüssigem Bleinitrat in wässriger Lösung praktisch vollkommen in Bleipyrovanadat übergeht. (Gleichung 4.) :

¹⁴ Moser und Irányi, Monatsh. f. Ch. 43, 673 (1922).

¹⁵ Um das Stoßen der Flüssigkeit und das Anlegen des Niederschlages am Kolbenboden zu verhindern.

Versuch 2.

Das oben erhaltene $\text{Pb}_2\text{V}_6\text{O}_{17}$, u. zw. 0.1322 g, wurde nach der Wägung mit $150 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ in einen Destillierkolben gespült, der mit einem Rohr für Gaszuleitung und einem solchen für Gasableitung versehen war, außerdem trug der Glasverschluß einen Hahntrichter zum Eintragen der Bromid-Bromatlösung. Der Kolben wurde mit dem Bleihexavanadat beschickt, Bleinitratlösung zugefügt, die Flüssigkeit im CO_2 -Strom zum Sieden gebracht und aus dem Tropftrichter eine Lösung von $5 \text{ KBr} + \text{KBrO}_3$ zutropfen gelassen; das entweichende Brom, das ein Maß der bei der Umsetzung von Bleihexavanadat und Bleinitrat entstehenden HNO_3 ist, wurde in der mit 2%iger KJ-Lösung gefüllten Vorlage aufgenommen. Versuchsdauer 2 Stunden. Da aber eine derartige Lösung so nicht vollkommen neutralisiert wird, wir aber die Gesamtmenge HNO_3 bestimmen mußten, so wurde das noch im Kolbenrückstand vorhandene H^+ -Ion nach Entfernung des überschüssigen $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ durch K_2SO_4 und nach Zusatz von Kaliumjodid + Kaliumjodat jodometrisch bestimmt. Das ausgeschiedene Jod wurde in beiden Fällen mit Thiosulfat gemessen.

Gefunden Jod in der Vorlage, entsprechend $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	8.95 cm^3
Gefunden Jod im Kolben, entsprechend $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	0.425 „
	Summe 9.375 cm^3

1 $\text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprach 0.01437 g J, 3 $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ entsprechen 8 HNO_3 und weiter 8 J; es wurden daher 0.25015 g $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ gefunden, die einem Gehalt von 0.0725 g V_2O_5 entsprechen.

Die bei der Umsetzung von 0.1322 g $\text{Pb}_2\text{V}_6\text{O}_{17}$ mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und H_2O laut Gleichung in Freiheit gesetzte Säure entspricht nach dem Versuchsergebnis 0.0725 gegenüber 0.0727 g V_2O_5 , die eine direkte Umrechnung des Bleihexavanadates auf V_2O_5 ergibt; der Fehler beträgt nur 0.3% V_2O_5 .

Durch diese beiden Versuche ist der Reaktionsverlauf eindeutig gekennzeichnet, es entsteht unter den Versuchsbedingungen zuerst $\text{Pb}_2\text{V}_6\text{O}_{17}$, das sich in der Siedehitze bei der durch das System $5 \text{ KBr} + \text{KBrO}_3$ bedingten $[\text{H}^+]$ quantitativ zum schwerlöslichen Bleipyrovanadat $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ umsetzt, das eine Wägungsform für V_2O_5 vorstellt.

Arbeitsvorschrift.

Die bis 0.2 g V_2O_5 enthaltende neutrale Lösung des Alkalivanadates wird in der Kälte mit so viel $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung versetzt, bis sich der Niederschlag der entstehenden Bleivanadate zu ballen beginnt; man fügt dann noch ein Drittel der bereits verbrauchten Bleinitratmenge zu, löst den Niederschlag in der hiezu notwendigen Menge HNO_3 und fügt so viel Tropfen n/10 NaOH zu, daß die Lösung noch ganz schwach sauer bleibt. Nach Zugabe von etwa 0.1 g KBrO_3 läßt man unter Durchleiten von Luft zur Verhinderung des Stoßens der siedenden Flüssigkeit in Pausen von 10 Minuten je 2 cm^3 einer Bromid-Bromatlösung zufließen, die in 100 cm^3 12 g KBr und 3.37 g KBrO_3 enthält. Bei Vanadinmengen von 0.1—0.2 g V_2O_5 genügen 10—16 cm^3 davon. Nach dem letzten Zusatz dieser Lösung wird noch 2 Stunden gekocht, der Niederschlag von $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ dann durch einen Porzellansintertiegel heiß filtriert und mit heißem H_2O gewaschen; das Filtrat muß frei von Vanadin sein. Nach dem Trocknen bei ungefähr 110° wird der Tiegel in einen Schutztiegel gestellt und dieser geglüht; das so erhaltene $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ist kristallinisch und von hellgelber Farbe.

Will man nur das Vanadin abscheiden, ohne es zu bestimmen, so kann der Zusatz des Bromid-Bromatgemisches in einem Gusse erfolgen und man kann gleich darauf filtrieren; man erhält so ein Gemisch von Bleipyrovanadat und von Bleibromid, das auch sehr gut filtrierbar ist.

Angewendet: V_2O_5	0·1056	Gefunden: $Pb_2V_2O_7$	0·3635	Fehler in V_2O_5	— 0·31 %
	0·1056		0·3635		— 0·31
	0·1056		0·3640		— 0·17
	0·0423		0·1451		— 0·65
	0·0437		0·1509		± 0·00
	0·1094		0·3766		— 0·3

Dabei wurden je nach der zu erwartenden Menge V_2O_5 6, 9, 10 und 16 cm^3 der Bromid-Bromatmischung verwendet, die Versuchsdauer betrug 2 bis längstens 4½ Stunden.

Wenn auch diese Methode etwas langwieriger als jene der Fällung von V_2O_5 als Silberorthovanadat ist, so ist immerhin als brauchbare Vanadinbestimmung zu werten.

VI. Die Bestimmung des Vanadins mit Quecksilber(I)nitrat.

Für diese schon seit Berzelius¹⁶ bekannte Methode sind im Laufe der Zeit verschiedene Ausführungsformen vorgeschlagen worden, ohne daß man dabei auf die sich abspielenden Fällungsvorgänge näher eingegangen wäre, und man wußte daher auch nicht, welcher Zusammensetzung der durch $HgNO_3$ in einer Alkalinovanadatlösung entstandene Niederschlag sei. Wir haben hier eine ähnliche Untersuchung wie bei der Fällung des Vanadations durch Bleinitrat angestellt und kamen zur Überzeugung, daß man keinen einheitlich zusammengesetzten Niederschlag erhalten könne.

Wir fällten zuerst eine NH_4VO_3 -Lösung (0·0845 g V_2O_5) in der Siedehitze und bei wechselnder Azidität der Lösung (0·2 bis 2·0 cm^3 HNO_3 auf 120 cm^3 Lösung) und gelangten zum Ergebnis, daß sich hiebei hauptsächlich Quecksilber(I)hexavanadat $Hg_4V_6O_{17}$ bildet; dieses ließ sich im Gegensatz zum analogen Bleisalz auch durch längeres Kochen der sauren Lösung nicht in Quecksilberpyrovanadat $Hg_4V_2O_7$ überführen. Läßt man umgekehrt zu einer mit Salpetersäure angesäuerten, siedenden $HgNO_3$ -Lösung Alkalinovanadatlösung zufließen und erhält bei dieser Temperatur eine Stunde, so entsteht ein Niederschlag, dessen Zusammensetzung zwischen $HgVO_3$ und $Hg_4V_2O_7$ liegt, also wieder keine definierte feste Phase.

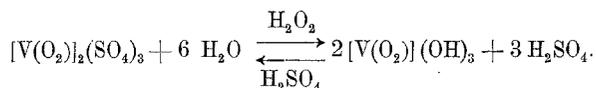
Andererseits lehrten diese Versuche, was auch zum Teil schon früheren Autoren bekannt war, daß nur dann quantitative Fällung durch $Hg(I)$ ion erfolgt, wenn man für möglichsten Ausschluß von H^+ -Ion sorgt. Diese restlose Entfernung der Säure kann, wie dies Gibbs¹⁷ zuerst gezeigt hat, am besten durch Zusatz von

¹⁶ Berzelius, Pogg. 22, 1 (1851).

¹⁷ Gibbs, Am. Chem. J. 5, 370 (1883); 7, 373 (1885).

gelbem HgO erfolgen und es sind daher die mannigfachen Vorschriften, die darauf nicht Bedacht nehmen, unsicher oder sogar wertlos¹⁸.

Wir versuchten nun zum Pyro- oder Orthovanadat dadurch zu gelangen, daß wir das vorliegende Alkalimetavanadat zuerst in die höhere Oxydationsstufe überführten, wozu Anhaltspunkte in der lesenswerten Arbeit von Jul. Meyer¹⁹ vorhanden waren, der zeigte, daß man aus schwefelsauren Vanadatlösungen durch H₂O₂ nicht, wie man bisher annahm, Pervanadinsäure, sondern Peroxovanadansulfat [V(O₂)₂](SO₄)₃ erhalte, wobei durch überschüssiges H₂O₂ Peroxoorthovanadinsäure H₃VO₅ entsteht:



Die unbeständige H₃VO₅ geht unter Sauerstoffabspaltung in Orthovanadinsäure über:

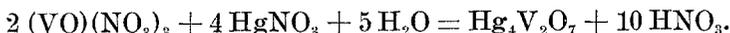
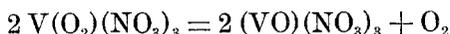
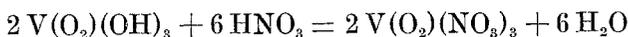


Da man dadurch möglicherweise zum Orthovanadat gelangen konnte, so versuchten wir diese Erfahrungen für die Fällung mit Quecksilber(Dion) zu verwerten.

In ganz schwach saurer Lösung tritt bei der Fällung der siedenden Lösung des Alkalimetavanadates bei Vorhandensein von überschüssigem H₂O₂ durch HgNO₃ sofort unter lebhafter Sauerstoffentwicklung die Bildung von gelbem Quecksilberorthovanadat ein; hier scheint das Hg⁺-Ion katalytisch auf den Zerfall der Peroxovanadansäure einzuwirken, sich also ähnlich wie Platin nach den Erfahrungen von Julius Meyer zu verhalten:



In stark saurer Lösung, die mit so viel H₂O₂ in der Wärme versetzt wurde, daß die Lösung gelb wird, tritt bei Zusatz von HgNO₃ anfangs keine Fällung ein, sondern es färbt sich die Flüssigkeit unter Bildung von Peroxovanadansalz unter Entwicklung von Sauerstoff rot. Erst bis dieses zerfallen ist, tritt plötzlich in der ganzen Flüssigkeit Fällung ein und es bildet sich so Quecksilber(D)pyrovanadat.



Es bildet sich normales Vanadansalz (VO)(NO₃)₃, das im Entstehungszustand mit überschüssigem Hg⁺-Ion, wie die unten-

¹⁸ Holverscheid, Diss., Berlin (1890); Treadwell, Kurzes Lehrbuch d. analyt. Ch. II. 7. Aufl. 1917, S. 261.

¹⁹ J. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Ch. 161 (1927), 321.

stehenden Versuche zeigen, Quecksilberpyrovanadat bildet. Die Wirkung ist also ähnlich wie beim Eingießen einer NH_4VO_3 -Lösung in eine heiße HgNO_3 -Lösung.

Durch diese Überlegungen ist dargetan, daß bei Gegenwart von H_2O_2 eine Möglichkeit besteht, zu einem bestimmten Quecksilber(I)vanadat zu gelangen.

Versuche.

Zur schwach salpetersauren Alkalimetavanadatflösung, die zum Sieden erhitzt wurde, fügten wir einen Überschuß von 6%igem H_2O_2 zu und dann wurde zur gelben Flüssigkeit HgNO_3 -Lösung unter Rühren zugesetzt. Die Lösung blieb anfangs klar, sie ging dann unter Entwicklung von Sauerstoff in Rot über, wobei gleichzeitig ein gelber, feinkristallinischer Niederschlag ausfiel. Es wurde noch eine Stunde zur Zerstörung des H_2O_2 gekocht, dann filtriert, mit kaltem H_2O gewaschen, der Niederschlag bei 105° getrocknet und gewogen.

Volumen der Lösung cm^3	Berechnet V_2O_5 g	Säure-zusatz cm^3 HNO_3	Auswage g	Differenz berechnet		für Filtrat
				$\text{Hg}_4\text{V}_2\text{O}_7$	Hg_3VO_4	
				in Prozenten		
110	0·0437	0·4	0·2380	— 2·5	—	Spur V
160	0·0437	0·4	0·2487	+ 1·9	— 27·8	V-frei
110	0·0437	0·4	0·2449	+ 0·3	— 28·8	Spur V
110	0·0437	0·4	0·2498	+ 2·4	— 27·4	V-frei
160	0·0437	0·2	0·2495	+ 2·2	— 27·5	V-frei
110	0·0437	0·2	0·2534	+ 3·8	— 26·4	V-frei
110	0·0437	0·2	0·2533	+ 3·8	— 26·4	V-frei
110	0·0437	—	0·2610	+ 7·0	— 24·2	V-frei
150	0·0437	—	0·2924	+ 19·3	— 15·4	V-frei

Man sieht, daß ein Salz von bestimmter Zusammensetzung wieder nicht erhalten werden konnte, andererseits erkennt man aber, daß es möglich ist, Quecksilber(I)pyrovanadat direkt aus saurer Lösung zu erhalten, ohne daß es also aus primär gebildeten Quecksilberhexavanadat durch Hydrolyse entstehen müßte. Dabei bildet sich auch etwas Quecksilberorthovanadat. Für die Bestimmung des V_2O_5 ist jedenfalls wichtig, daß man bei Gegenwart von H_2O_2 selbst in schwach saurer Lösung durch Quecksilber(I)nitrat eine quantitative Fällung von Vanadin erzielt.

Daraus ergibt sich, daß es besser ist, die Fällung des Vanadates durch HgNO_3 bei Gegenwart von H_2O_2 vorzunehmen, weil so in schwach saurer Lösung gearbeitet werden kann und eine quantitative Fällung des V_2O_5 sicher erfolgt.

Arbeitsvorschrift.

Die siedende, neutrale oder etwas HNO_3 enthaltende Alkalivanadat-lösung, die frei von Ammonsalzen sein muß, wird mit 3 cm^3 10%igem H_2O_2 und mit einem Überschuß von HgNO_3 -Lösung versetzt, die am besten durch Lösen von gepulvertem HgNO_3 in heißem H_2O hergestellt wurde. Für $0\cdot1\text{ g}$ V_2O_5 sind 40 cm^3 dieser Lösung, für $0\cdot2\text{ g}$ 60 cm^3 nötig. Man kocht

in dem mit einem Uhrglas bedeckten Becherglas etwa eine halbe Stunde, wodurch das restliche H_2O_2 zerstört wird, dann wird filtriert, mit kaltem H_2O gewaschen, der Niederschlag mit dem Filter vorgetrocknet, dann vom Filter entfernt, dieses für sich verascht und durch starkes Glühen des Niederschlages V_2O_5 erhalten.

Analysenergebnisse.

Angewendet wurden Lösungen, die 5·644 und 5·547 g NH_4VO_3 je Liter enthielten, das Volumen der zu fällenden Lösung betrug 150—200 cm^3 , angesäuert wurde nicht. In allen Fällen war das Filtrat vanadinfrei.

Angewendet: V_2O_5	0·1097	Gefunden: V_2O_5	0·1097
	0·1097		0·1095
	0·1078		0·1079
	0·0863		0·0864
	0·0863		0·0866
	0·1078		0·1076
	0·1725		0·1726

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß man die bekannte Fällung der Vanadinsäure mit Quecksilber(I)nitrat dadurch verbessern kann, daß man bei Gegenwart von H_2O_2 arbeitet; dadurch erhält man ein Gemenge des schwerlöslichen Quecksilber(I)pyro- und Quecksilber(I)orthovanadates, während ohne Zusatz von H_2O_2 hauptsächlich das löslichere Quecksilber(I)hexavanadat ausfällt. Als neue Bestimmungsmethoden für V_2O_5 werden Silberorthovanadat und Bleipyrovanadat vorgeschlagen; ersteres entsteht in einer Alkalivanadatlösung bei Gegenwart von Natriumazetat durch Zusatz von Silbernitrat, letzteres wird aus einer schwach salpetersauren Vanadatlösung durch Bleinitrat erhalten, wobei die Einstellung der definierten Endwasserstoffionkonzentration durch das System Alkalibromid-Alkalibromat erzielt wird.