

2. Die Fettsäuren des Eiinhaltes weisen kein Deuterium auf. Ein Einbau desselben in Fettsäuremolekülen erfolgt nur anlässlich ihrer Neubildung z. B. aus kleinen Bruchstücken; Bedingungen, die hier nicht vorliegen.

Ich danke der *Rockefeller Foundation* in New York und der Stiftung „*Jubiläums-*  
*spende für die Universität Zürich*“ für die Unterstützung dieser Arbeit.

Physiologisch-chemisches Institut der  
Universität Zürich.

---

**125. Über einige potentiometrische Folgetitrationen von Verbindungen des Wolframs und Molybdäns neben solchen des Vanadiums und des Eisens**

von W. D. Treadwell und R. Nieriker.

(6. IX. 41.)

In einer kurz vorangegangenen Mitteilung (S. 1067) wurde gezeigt, dass sich Wolframsäure in phosphorsaurer Lösung quantitativ zu Wolfram(IV)- respektive Wolfram(V)-phosphat reduzieren lässt, wodurch rasche und genaue Titrationen dieses Elementes ermöglicht werden. Unter analogen Bedingungen konnte Molybdänsäure in phosphorsaurer Lösung zu Molybdän(III)-phosphat reduziert werden. Dadurch ergeben sich neue Möglichkeiten für die Titration von Wolfram und Molybdän neben anderen wichtigen Komponenten legierter Stähle. Aus der Reihe dieser Möglichkeiten sollen im Folgenden einige Beispiele näher beschrieben werden.

**I. Titration eines Gemisches von Wolfram- und Vanadinsäure.**

a) Das Gemisch der Säuren soll keine anderen reduzierbaren Substanzen enthalten. Um vorhandene Salpetersäure zu zerstören, wird die Lösung mit konz. Schwefelsäure abgeraucht und dann der Rückstand in so viel 1-m. Phosphorsäure aufgenommen, dass die vorwiegende Komponente eine Konzentration von etwa 0,01-m. erhält.

Diese Lösung wird nun in Zeit von 30 Minuten, in gleichmässigem Tempo, durch einen mit elektrolytisch erzeugten Cadmiumflittern beschickten Reduktor<sup>1)</sup> in das mit reinem Stickstoff von Luft vollkommen befreite Titrationsgefäß<sup>2)</sup> abfliessen gelassen. Während der Reduktion wird der Stickstoffstrom durch das Titrationsgefäß mit mässiger Geschwindigkeit in Gang gehalten. In dem Reduktor wird

---

<sup>1)</sup> Vgl. Helv. 5, 732 (1922).

<sup>2)</sup> Helv. 24, 1069 (1941), Fig. 1.

die Wolframsäure zu Wolfram(V)-phosphat und die Vanadinsäure zu Vanadium(II)-phosphat reduziert.

Der Reduktor wird dreimal mit je  $15 \text{ cm}^3$  1-m.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in das Titrationsgefäß ausgespült. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Spülflüssigkeit nicht mit dem darin gelösten Sauerstoff oxydierend auf die Reduktionsprodukte einwirkt. Man lässt daher die Spülflüssigkeit zweckmäßig durch einen kleinen Hahntrichter in den Reduktor einfließen und spült die Lösung zuvor mit dem aus dem Titrationsgefäß entweichenden Stickstoff aus.

Die reduzierte Lösung wurde nun unter Verwendung einer kleinen blanken Platinspirale als Potentialsonde mit 0,1-n. Permanganat titriert, wobei die in Fig. 1 dargestellte Potentialkurve erhalten wurde, in welcher zwei durch das Gemisch der Komponenten bedingte schroffe Potentialsprünge auftraten.

Beim ersten Sprung, mit dem Wendepunkt bei  $e_H = 600 \text{ mV.}$ , ist die Oxydation von W(V) zu W(VI) und von V(II) zu V(IV) beendet. Bis zum zweiten Sprung am Ende der Titration, mit dem Wendepunkt bei  $e_H = 1030 \text{ mV.}$  wird V(IV) zu V(V) oxydiert.

Bezeichnet man den Verbrauch an 0,1-n. Permanganat bis zum ersten Potentialsprung mit  $v_{0,1}$ , den Verbrauch bis zum zweiten Sprung mit  $v_{1,2}$ , so ergeben sich die Komponenten des Gemisches wie folgt:

$$\text{cm}^3 \text{ 0,1-m. HVO}_3 = v_{1,2}; \text{ cm}^3 \text{ 0,1-m. H}_2\text{WO}_4 = v_{0,1} - 2 \cdot v_{1,2}$$

#### Beispiele:

1) Fig. 1 zeigt die Titration von  $3,40 \text{ cm}^3$  0,1-m.  $\text{NaVO}_3 + 9,00 \text{ cm}^3$  0,1-m.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  mit 0,1-n.  $\text{KMnO}_4$ , wobei sich die folgenden Verbrauchszyffern ergaben:

$$v_{0,1} = 15,70 \text{ cm}^3; v_{1,2} = 3,40 \text{ cm}^3$$

Die Mischung bestand somit aus:

$$\text{cm}^3 \text{ 0,1-m. NaVO}_3 = v_{1,2} = 3,40; \text{ Sollwert} = 3,40.$$

$$\text{cm}^3 \text{ 0,1-m. Na}_2\text{WO}_4 = v_{0,1} - 2 \cdot v_{1,2} = 8,90; \text{ Sollwert} = 9,00.$$

2) Angewandt:  $7,00 \text{ cm}^3$  0,01-m.  $\text{NaVO}_3 + 5,00 \text{ cm}^3$  0,01-m.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Titration mit 0,01-n.  $\text{KMnO}_4$ . Verbrauchszyffern:

$$v_{0,1} = 18,80 \text{ cm}^3; v_{1,2} = 6,90 \text{ cm}^3$$

Die Mischung bestand somit aus:

$$\text{cm}^3 \text{ 0,01-m. NaVO}_3 = v_{1,2} = 6,90; \text{ Sollwert} = 7,00.$$

$$\text{cm}^3 \text{ 0,01-m. Na}_2\text{WO}_4 = v_{0,1} - 2 \cdot v_{1,2} = 5,00; \text{ Sollwert} = 5,00.$$

In der Potentialkurve von Fig. 1 scheint am Anfang der Sprung V(II) zu V(III) ganz schwach angedeutet zu sein. Dieser Sprung ist aber viel zu schwach, um analytisch verwertet werden zu können. Die Oxydationen V(III) zu V(IV) und W(V) zu W(VI) sind solcher Art überlagert, dass die entsprechende Potentialschwelle keinem stöchiometrischen Verhältnis entspricht.

#### b) Ausführung der Titration mit visueller Bestimmung des Endpunktes.

Das Gemisch von Wolfram- und Vanadinsäure in 1-m. Phosphorsäure wird wie unter a) langsam im Cadmiumreduktor reduziert und

dann mit Permanganat bis zum Auftreten der ersten Rötung titriert. Um jede Luftoxydation auszuschalten, empfiehlt es sich, für die Titration etwas weniger als die zu erwartende Menge Permanganat im Titrierbecher vorzulegen, wobei man das Rohr des Reduktors in das Permanganat eintauchen lässt. Nach dem vollständigen Abfluss der reduzierten Lösung wird mit Permanganat, immer noch im Stickstoffstrom, fertigtitriert. Der Permanganatverbrauch für die Totaltitration sei mit  $v_{0,2}$  bezeichnet.

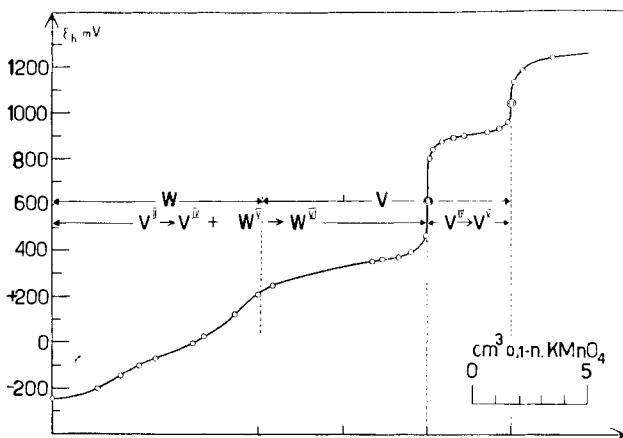


Fig. 1.

Eine neue, gleich grosse Probe der Lösung wird ebenfalls im Cadmiumreduktor reduziert, wobei der Durchlauf nun schneller erfolgen darf, da es nur auf eine Reduktion der Vanadinsäure zu Vanadium(III)-phosphat ankommt. Nun wurden dem Spülgas, welches durch das Titrationsgefäß strömt, einige Prozente Luft beigemischt, wodurch das Wolframblau zur ganz schwach gelben Phosphorwolframsäure und das violette Vanadium(II)-phosphat zum grünen Vanadium(III)-phosphat oxydiert wird. Der Endpunkt dieser Luftoxydation wird durch das Verschwinden der tiefblauen Farbe des Wolfram(V)-phosphates recht scharf angezeigt. An diesem Punkt erreicht, wie nebenbei bemerkt sei, das Sondenpotential einen Wert von  $e_H = 320$  mV. Nach dem Verschwinden der blauen Farbe der Lösung wird wieder reiner Stickstoff durch das Titrationsgefäß geleitet. Diese selektive Luftoxydation lässt sich mit bemerkenswerter Genauigkeit ausführen. Dies ist umso auffallender, als in der Potentialkurve von Fig. 1 zwischen der Vanadium(III)- und Vanadium(IV)-stufe keine Andeutung eines Potentialsprungs zu sehen ist. In der grünen Lösung können nun mit Permanganat die noch disponibeln zwei Wertigkeitsstufen des Vanadiums titriert werden.

Bezeichnet man den Verbrauch an Permanganat für diese zweite Titration mit  $2 \cdot v_{1,2}$ , so ergeben sich nun, wenn mit 0,1-n.  $\text{KMnO}_4$  titriert wurde, die Komponenten der Mischung wie folgt:

$$\text{cm}^3 \text{0,1-m. NaVO}_3 = v_{1,2}; \text{ cm}^3 \text{0,1-m. Na}_2\text{WO}_4 = v_{0,2} - 3 \cdot v_{1,2}$$

### Beispiele:

1) Angewandt: 5,00  $\text{cm}^3$  0,01-m.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 10,00  $\text{cm}^3$  0,1-m.  $\text{NaVO}_3$ . Titration mit 0,1-n.  $\text{KMnO}_4$ : Gefunden  $2 \cdot v_{1,2} = 19,80 \text{ cm}^3$ ;  $v_{0,2}$  wurde nicht bestimmt. Somit:  $\text{cm}^3 \text{0,1-m. NaVO}_3 = v_{1,2} = 9,90$ ; Sollwert = 10,00.

2) Angewandt: 5,00  $\text{cm}^3$  0,01-m.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 10,00  $\text{cm}^3$  0,01-m.  $\text{NaVO}_3$ . Titration mit 0,01-n.  $\text{KMnO}_4$ : Gefunden  $2 \cdot v_{1,2} = 19,90 \text{ cm}^3$ ;  $v_{0,2}$  wurde nicht bestimmt. Somit:  $\text{cm}^3 \text{0,01-m. NaVO}_3 = v_{1,2} = 9,95$ ; Sollwert = 10,00.

3) Angewandt: 5,00  $\text{cm}^3$  0,1-m.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 10,00  $\text{cm}^3$  0,1-m.  $\text{NaVO}_3$ . Titration mit 0,1-n.  $\text{KMnO}_4$ : Gefunden  $2 \cdot v_{1,2} = 19,80 \text{ cm}^3$ ;  $v_{0,2}$  wurde nicht bestimmt. Somit:  $\text{cm}^3 \text{0,1-m. NaVO}_3 = v_{1,2} = 9,90$ ; Sollwert = 10,00.

## II. Titration eines Gemisches von Wolfram- und Eisen-Verbindungen.

a) Wird eine phosphorsaure Lösung der beiden Verbindungen im Cadmiumreduktor reduziert und bei vollkommenem Luftabschluss mit Permanganat titriert, so erscheint der Wolfram(V/VI)-Sprung, wenn auch etwas flach, doch deutlich genug für eine analytische Bestimmung. Durch einen sehr scharfen Sprung wird natürlich das Ende der Oxydation des Eisen(II)-phosphats zur Eisen(III)-Stufe angezeigt.

Fig. 2 zeigt die Titration von 9,50  $\text{cm}^3$  0,1-m.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  neben 26,50  $\text{cm}^3$  0,1-m.  $\text{FeSO}_4$ . Wie man sieht, erscheint der Wendepunkt des Wolfram (V/VI)-Sprunges bei  $e_H = 200 \text{ mV.}$ , während die Mitte des bekannten Fe(II/III)-Sprunges in der 1-m. phosphorsauren Lösung etwa bei 815 mV. liegt.

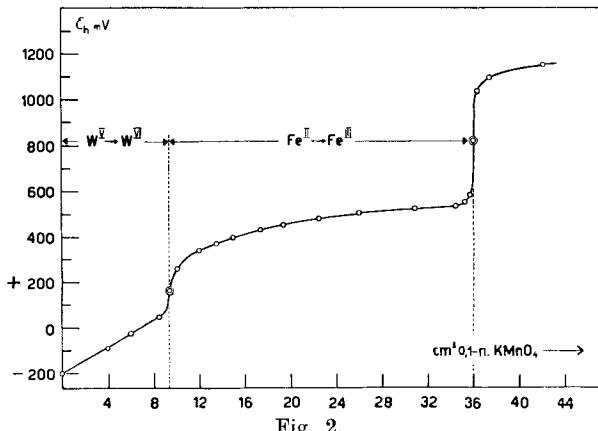


Fig. 2.

Ein wesentlicher schärferer Potentialsprung bei der Wolframtitration sollte nach unseren Einzelbestimmungen<sup>1)</sup> durch Titration

<sup>1)</sup> Helv. 24, 1074 (1941). Fig. 3.

mit Eisen(III)-sulfat erhalten werden. Anschliessend kann das vorhandene Eisen(II)-salz mit Permanganat titriert werden.

Bezeichnet man den Verbrauch an 0,1-n.  $\text{KMnO}_4$  resp. 0,1-m.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  mit  $v_{0,1}$  und den Verbrauch vom Wolframsprung bis zum Endpunkt mit  $v_{1,2}$ , so ergibt sich die Zusammensetzung der Mischung wie folgt:

$$\text{cm}^3 \text{ 0,1-m. } \text{Na}_2\text{WO}_4 = v_{0,1} \quad \text{Bei Titration mit 0,1-n. } \text{KMnO}_4$$

$$\text{cm}^3 \text{ 0,1-m. } \text{FeSO}_4 = v_{1,2}$$

$$\text{cm}^3 \text{ 0,1-m. } \text{Na}_2\text{WO}_4 = v_{0,1}$$

Bei Titration des W(V) mit  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

$$\text{cm}^3 \text{ 0,1-m. } \text{FeSO}_4 = v_{1,2} - v_{0,1}$$

### b) Ausführung der Titration mit visueller Bestimmung des Endpunktes.

Das Gemisch von Wolframsäure und Eisensulfat in 1-m. Phosphorsäure wird nach totaler Reduktion im Cadmiumreduktor mit Permanganat titriert. Verbrauch =  $v_{0,2}$ . Eine gleich grosse, schnellreduzierte Probe (da es jetzt nur auf die Bestimmung des Eisens ankommt) wird nun bis eben zum Verschwinden des Wolframblaus vorsichtig mit Luft oxydiert und das verbliebene Eisen(II)-phosphat in bekannter Weise mit Permanganat titriert. Verbrauch =  $v_{1,2}$ .

Hieraus ergeben sich die Komponenten der Mischung, wenn mit 0,1-n.  $\text{KMnO}_4$  titriert wird, wie folgt:

$$\text{cm}^3 \text{ 0,1-m. } \text{Na}_2\text{WO}_4 = v_{0,2} - v_{1,2}$$

$$\text{cm}^3 \text{ 0,1-m. } \text{FeSO}_4 = v_{1,2}$$

Das Wolframblau lässt sich auch direkt mit Permanganat oder Eisen(III)-chlorid titrieren, wobei der Endpunkt durch das Verschwinden der tiefblauen Farbe des Wolfram(V)-phosphats angezeigt wird.

#### Beispiele:

1) Angewandt:  $4,00 \text{ cm}^3 \text{ 0,1-m. } \text{Na}_2\text{WO}_4 + 5,00 \text{ cm}^3 \text{ 0,1-m. } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2[\text{SO}_4]_2$ . Titration mit 0,025-n.  $\text{KMnO}_4$ . Verbrauch für die totale Oxydation:  $v_{0,2} = 35,90 \text{ cm}^3$ ; Verbrauch nach der Luftoxydation. W(V):  $v_{1,2} = 20,05 \text{ cm}^3$ . Somit:

$$\text{cm}^3 \text{ 0,1-m. } \text{Na}_2\text{WO}_4 = \frac{1}{4} (v_{0,2} - v_{1,2}) = 3,96.$$

$$\text{cm}^3 \text{ 0,1-m. } \text{FeSO}_4 = \frac{1}{4} \cdot v_{1,2} = 5,01.$$

2) Angewandt:  $10,00 \text{ cm}^3 \text{ 0,1-m. } \text{Na}_2\text{WO}_4 + 5,00 \text{ cm}^3 \text{ 0,01-m. } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2[\text{SO}_4]_2$ . Titration der total reduzierten Lösung mit 0,1-n.  $\text{KMnO}_4$ , Titration des Eisen(II)-salzes mit 0,01-n.  $\text{KMnO}_4$ . Verbrauch für die totale Oxydation:  $v_{0,2} = 10,48 \text{ cm}^3$  0,1-n. Verbrauch nach der Luftoxydation. W(V):  $v_{1,2} = 5,05 \text{ cm}^3$  0,01-n. Somit:

$$\text{cm}^3 \text{ 0,1-m. } \text{Na}_2\text{WO}_4 = v_{0,2} - 0,1 \cdot v_{1,2} = 9,97.$$

$$\text{cm}^3 \text{ 0,01-m. } \text{FeSO}_4 = v_{1,2} = 5,05.$$

3) Angewandt:  $10,00 \text{ cm}^3 \text{ 0,01-m. } \text{Na}_2\text{WO}_4 + 10,00 \text{ cm}^3 \text{ 0,1-m. } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2[\text{SO}_4]_2$ . Titration mit 0,1-n.  $\text{KMnO}_4$ . Verbrauch für die totale Oxydation:  $v_{0,2} = 10,98 \text{ cm}^3$ . Verbrauch nach der Luftoxydation des W(V):  $v_{1,2} = 10,00 \text{ cm}^3$ . Somit:

$$\text{cm}^3 \text{ 0,01-m. } \text{Na}_2\text{WO}_4 = 10(v_{0,2} - v_{1,2}) = 9,80.$$

$$\text{cm}^3 \text{ 0,1-m. } \text{FeSO}_4 = v_{1,2} = 10,00.$$

### IIIa. Titration eines Gemisches von Molybdän- und Vanadinsäure in 1-m. Phosphorsäure.

Die Lösung der Sauerstoffsäuren in 1-m. Phosphorsäure wird im Verlauf von 10 Minuten in gleichmässigem Tempo durch einen Cadmiumreduktör von ca. 18 cm Schichthöhe laufen gelassen, wobei Reduktion zu Vanadium(II)- und Molybdän(III)-phosphat eintritt. Bei der potentiometrischen Titration eines solchen Gemisches mit 0,025-n.  $\text{KMnO}_4$  erhielten wir die in Fig. 3 dargestellte Potentialkurve. Diese zeigt einen ersten schroffen Sprung bei der Oxydation von Vanadium(II)- zu Vanadium(III)-phosphat mit dem Wendepunkt bei  $e_H = 33 \text{ mV}$ . Dann folgt ein Gebiet langsamer Potentialeinstellung, in welchem Molybdän(III)-phosphat zu Phosphormolybdänsäure und Vanadium(III)-phosphat zu Vanadium(IV)-phosphat oxydiert werden. Um den Endpunkt dieser Oxydation als schroffen Sprung zu erhalten, empfiehlt es sich, die Lösung in diesem Bereich auf  $70^\circ$  zu erwärmen. Der Wendepunkt des zweiten Potentialsprunges liegt bei  $e_H = 700 \text{ mV}$ . Am Schluss tritt dann noch ein

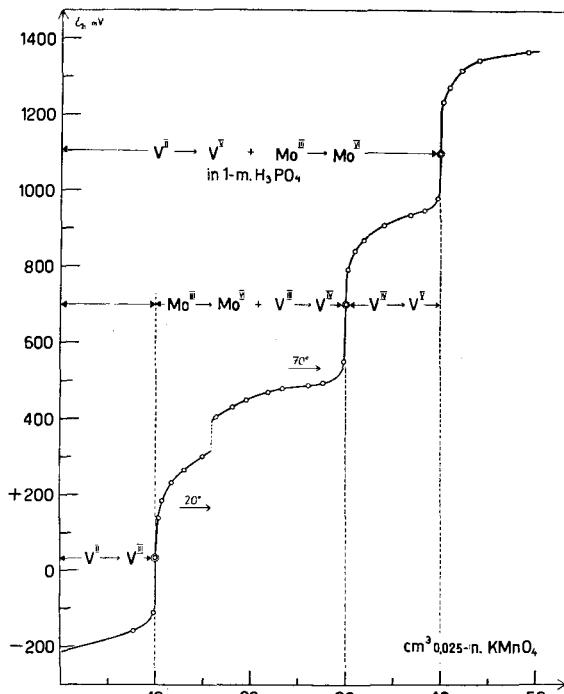


Fig. 3.

schroffer Sprung mit dem Wendepunkt bei  $e_H = 1100 \text{ mV}$ . auf, welcher die vollendete Oxydation des Vanadium(IV)-phosphats zu

Vanadinphosphorsäure anzeigt. Wird mit 0,1-n.  $\text{KMnO}_4$  titriert, so ergeben sich die Komponenten der Mischung wie folgt:

$$\text{cm}^3 \text{ 0,1-m. NaVO}_3 = 0,5(v_{0,1} + v_{2,3})$$

$$\text{cm}^3 \text{ 0,1-m. Na}_2\text{MoO}_4 = \frac{1}{3}[v_{1,2} - 0,5(v_{0,1} + v_{2,3})]$$

### Beispiele:

1) Fig. 3 zeigt die Titration von  $25,00 \text{ cm}^3 0,0033\text{-m. Na}_2\text{MoO}_4 + 10,00 \text{ cm}^3 0,025\text{-m. NaVO}_3$ . Titration mit 0,025-n.  $\text{KMnO}_4$ . Gefunden:  $v_{0,1} = 10,04 \text{ cm}^3$ ;  $v_{1,2} = 19,95 \text{ cm}^3$ ;  $v_{2,3} = 10,04 \text{ cm}^3$ . Daraus ergibt sich:

$$\text{cm}^3 0,025\text{-m. NaVO}_3 = 0,5(10,04 + 10,04) = 10,04; \text{ Sollwert} = 10,00.$$

$$\text{cm}^3 0,0033\text{-m. Na}_2\text{MoO}_4 = [19,95 - 0,5(10,04 + 10,04)] \cdot 2,5 = 24,78; \text{ Sollwert} = 25,00.$$

Aus dem Umstand, dass die Bestimmung der kleinen Menge der angewandten Molybdänsäure mit etwa 10mal konz. Permanganat erfolgte, erklärt sich die Abweichung vom Sollwert, welche jedoch die Grösse der Ablesefehler nicht übersteigt.

2) Angewandt:  $10,00 \text{ cm}^3 0,033\text{-m. Na}_2\text{MoO}_4 + 4,00 \text{ cm}^3 0,1\text{-m. NaVO}_3$ . Titration mit 0,1-n.  $\text{KMnO}_4$ . Gefunden:  $v_{0,1} = 4,02 \text{ cm}^3$ ;  $v_{1,2} = 13,92 \text{ cm}^3$ ;  $v_{2,3} = 4,02 \text{ cm}^3$ . Daraus ergibt sich:

$$\text{cm}^3 0,1\text{-m. NaVO}_3 = 0,5(4,02 + 4,02) = 4,02; \text{ Sollwert} = 4,00.$$

$$\text{cm}^3 0,033\text{-m. Na}_2\text{MoO}_4 = \frac{1}{3}[13,92 - 0,5(4,02 + 4,02)] \cdot 3 = 9,90; \text{ Sollwert} = 10,00.$$

### IIIb. Titration eines Gemisches von Molybdän- und Vanadinsäure in 1-m. Schwefelsäure.

Wird ein Gemisch von Molybdän- und Vanadinsäure in 1-m. Schwefelsäure im Cadmiumreduktor reduziert und diese Lösung mit Permanganat potentiometrisch titriert, so erhält man eine Titrationskurve, welche äusserlich derjenigen von Fig. 3 ähnlich sieht. In der schwefelsauren Lösung ist aber die Bedeutung der Potentialsprünge eine etwas andere als in der phosphorsauren Lösung.

In der schwefelsauren Lösung wird bis zum ersten Sprung V(II) zu V(III) und Mo(III) zu Mo(IV) oxydiert. Dann folgt wiederum das Zwischengebiet mit langsamer Potentialeinstellung, in welchem nun aber die Oxydationen Mo(IV) zu Mo(VI) und V(III) zu V(IV) vonstatten gehen. Zum Schluss erhält man dann noch, ähnlich wie in der phosphorsauren Lösung, einen scharfen dritten Sprung, welcher die beendigte Oxydation von V(IV) zu V(V) anzeigt.

Die Komponenten der Mischung berechnen sich wie folgt, wenn mit 0,1-n.  $\text{KMnO}_4$  titriert wurde:

$$\text{cm}^3 0,1\text{-m. NaVO}_3 = v_{2,3}$$

$$\text{cm}^3 0,1\text{-m. Na}_2\text{MoO}_4 = \frac{1}{3} \cdot v_{0,3} - v_{2,3} = v_{0,1} - v_{2,3}$$

wobei der letztere Ausdruck zur Kontrolle der Molybdänbestimmung dienen kann. Der letzte Ausdruck liefert etwas weniger scharfe Werte, weil hierbei der flache, erste Potentialsprung mitbenutzt wird.

### Beispiel:

Fig. 4 zeigt die Titration von  $25,00 \text{ cm}^3 0,0033\text{-m. Na}_2\text{MoO}_4 + 10,00 \text{ cm}^3 0,025\text{-m. NaVO}_3$ . Titration mit 0,025-n.  $\text{KMnO}_4$ . Gefunden:  $v_{0,1} = 13,33 \text{ cm}^3$ ;  $v_{1,2} = 16,60 \text{ cm}^3$ ;  $v_{2,3} = 10,05 \text{ cm}^3$ ;  $v_{0,3} = 39,98 \text{ cm}^3$ . Daraus ergibt sich:

cm<sup>3</sup> 0,025-m. NaVO<sub>3</sub> = 10,05; Sollwert = 10,00.

cm<sup>3</sup> 0,0033-m. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> = [  $\frac{1}{3} \cdot 39,98 - 10,05$  ]  $\cdot \frac{300}{40}$  = 24,60; Sollwert = 25,00.

Die Titration der schwefelsauren Lösung ist also weniger genau.

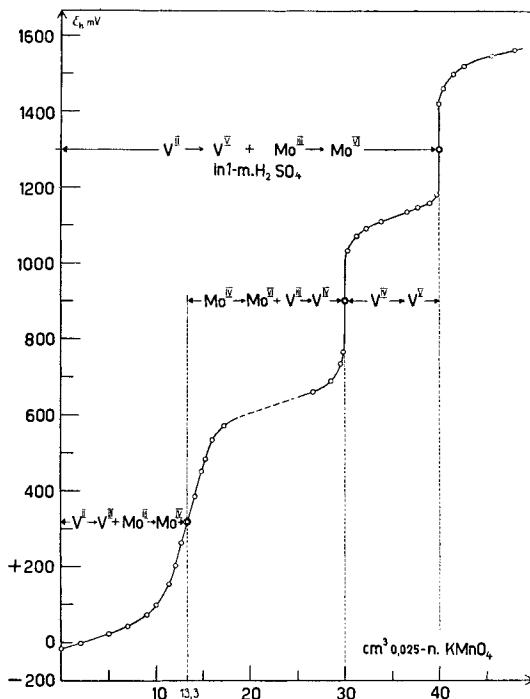


Fig. 4.

### Zusammenfassung.

Es werden neue potentiometrische Folgetitrationen für Gemische der Verbindungen von Wolfram und Vanadium, Wolfram und Eisen und von Molybdän und Vanadium beschrieben, die auf der Permanganattitration der mit Cadmium reduzierten phosphorsauren Lösungen beruhen.

Laboratorium für anorganische Chemie  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.