

179. Titrationsen mit Chrom(II)-Salzlösungen.

II. Die chromometrische Bestimmung von Wolfram und Uran

von R. Flatt und F. Sommer.

(11. IX. 44.)

In einer ersten Mitteilung¹⁾ über Titrationsen mit Chrom(II)-Salzlösungen wurde eine Apparatur zur chromometrischen Titration beschrieben. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Bestimmung von Wolfram und Uran mit Hilfe des angegebenen Titrationsgerätes.

I. Die Bestimmung des Wolframs.

In der Literatur sind verschiedene Verfahren zur massanalytischen Ermittlung des Wolframs vorgeschlagen worden. Eine Gruppe von Analysenmethoden beruht auf dem Säurecharakter des 6-wertigen Wolframs. Eine Zusammenstellung der acidimetrischen Wolframbestimmungsmethoden findet sich in *Gmelin's Handbuch*²⁾, ferner gaben *Moore*³⁾ und *Wehrich*⁴⁾ eine Übersicht über die empfohlenen Titrationsverfahren. Eine weitere Gruppe von Methoden zur Wolfram-Bestimmung nützt die Tatsache aus, dass Wolfram in verschiedenen Oxydationsstufen auftreten kann. Die Titration erfolgt durch Oxydation oder durch Reduktion.

Nach *Knecht* und *Hibbert*⁵⁾ wird die Wolframatlösung in stark salzsaurem Milieu mit Zink reduziert, dann wird mit Eisen(III)-Salz zu Wolfram(VI) titriert. Der Äquivalenzpunkt kann am Verschwinden der tiefblauen Farbe des W(V) erkannt werden. Man kann KCNS als Indikator zusetzen; dann erfolgt im Titrationsendpunkt ein Farbwechsel von Blau nach Rot. Verzichtet man auf Zugabe von KCNS, so kann nach dem Umschlag das Eisen(II) mit KMnO_4 titriert werden. Die Methode gestattet somit, Eisen und Wolfram neben einander zu bestimmen.

*O. Freih. van den Pfordten*⁶⁾ reduziert ebenfalls mit Zink in salzsaure Lösung zu Wolfram(IV)-chlorid und titriert hierauf mit

¹⁾ R. Flatt und F. Sommer, *Helv.* **25**, 684 (1942); siehe auch F. Sommer, Titrationsen mit Chrom(II)-Salzlösungen, Diss., Bern 1942.

²⁾ *Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie*, System Nr. 54, S. 97 (1933).

³⁾ R. B. Moore, Die chem. Analyse seltener technischer Metalle.

⁴⁾ R. Wehrich, Die chem. Analyse in der Stahlindustrie, S. 59 (Die chemische Analyse, Bd. XXXI).

⁵⁾ E. Knecht und E. Hibbert, *Analyst* **36**, 96 (1911).

⁶⁾ O. Freih. van den Pfordten, *B.* **16**, 508 (1883).

KMnO₄. *Kuklin*¹⁾ empfiehlt zur Verhinderung der Ausfällung von Wolframsäure einen Zusatz von Phosphorsäure.

Die Reduktion von Wolframat mit Wismut-Amalgam führt nach *Someya*²⁾ quantitativ zur Wolfram(V)-Stufe. Die Titration erfolgt mit KMnO₄ oder mit CuSO₄ bis zum Verschwinden der Blaufärbung des W(V).

Aus neuester Zeit liegt eine Arbeit von *Treadwell* und *Nieriker*³⁾ über die massanalytische Bestimmung des Wolframs vor. Nach ihrem Verfahren reduziert man elektrolytisch zu W(V) und titriert mit KMnO₄.

Nach Angaben von *Monnier*⁴⁾ kann Wolfram(VI) mit TiCl₃ reduziert werden. Da die Chrom(II)-Salze stärkere Reduktionsmittel sind als die Titan(III)-Salze, muss die Reduktion von Wolfram(VI) auch mit Chrom(II)-Salzen gelingen.

Unsere Versuche, die Wolfram-Bestimmung durch direkte Titration der Wolframsäure mit Chrom(II)-Salzen durchzuführen, haben zu positiven Ergebnissen geführt.

Es ist bekannt, dass Wolframatlösungen beim Versetzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure Wolframsäurehydrat abscheiden. Darin liegt eine bedeutende Schwierigkeit für die massanalytische Bestimmung des Wolframs. Eine verhältnismässig konzentrierte Lösung von Wolframsäure in konzentrierter Salzsäure erhielt *Olsson*⁵⁾ nach folgendem Verfahren.

Eine heisse konzentrierte Lösung von 15 g K₂CO₃ wird allmählich mit 25 g Wolframsäure versetzt; es erfolgt Auflösung unter Bildung von Kaliumwolframat. Man verdünnt auf 50 cm³ und gibt innerhalb weniger Minuten ca. 7 cm³ dieser Wolframatlösung in 100 cm³ kochende konz. Salzsäure. Auf diese Weise gewinnt man eine klare, stark salzsaure Wolfram(VI)-Lösung, die erst bei längerem Kochen das gelbe, in Salzsäure unlösliche Wolframsäuremonohydrat WO₃·H₂O ausscheidet. Nach *Collenberg* und *Guthe*⁶⁾ entsteht beim Ansäuern einer Wolframatlösung zuerst das weisse Dihydrat WO₃·2 H₂O, das sich in das schwer lösliche gelbe Monohydrat umwandelt. Es gelingt, durch rasche Zugabe von starker Salzsäure das weisse Hydrat zu lösen, ohne dass das Monohydrat gebildet wird.

Nach eigenen Versuchen kann man in einfacher Weise eine stark salzsaure Lösung erhalten, wenn man eine Ammoniumwolframatlösung mit einem grossen Überschuss konzentrierter Salzsäure in einem Guss zusammenbringt. Die anfänglich weisse Trübung von Dihydrat verschwindet sofort und restlos, wenn für genügend rasche Vermischung gesorgt wird. Die so hergestellten Lösungen zeigen auch

¹⁾ *E. Kuklin*, Stahl und Eisen **24**, 27 (1904).

²⁾ *K. Someya*, Z. anorg. Ch. **145**, 173 (1925).

³⁾ *W. D. Treadwell* und *R. Nieriker*, Helv. **24**, 1098 (1941).

⁴⁾ *A. Monnier*, Ann. chim. anal. **20**, 2 (1915).

⁵⁾ *O. Olsson*, B. **46**, 568 (1913); Z. anorg. Ch. **88**, 50 (1914).

⁶⁾ *O. Collenberg* und *A. Guthe*, Z. anorg. Ch. **136**, 252 (1924).

nach tagelangem Stehen keinen Bodensatz und lassen sich ohne besondere Vorsichtsmassnahmen längere Zeit auf 90–100° halten.

Anders liegen die Verhältnisse beim Versetzen einer Wolframatlösung mit Schwefelsäure. Nach unsern Feststellungen entsteht in der klaren Wolframatlösung bei Schwefelsäurezugabe während mehrerer Stunden in der Kälte keine Fällung, was für bestimmte Trennungen von grösster Bedeutung ist. Diese Lösung darf aber nicht erwärmt werden, denn sonst beginnt sofort die Ausfällung von gelben Wolframsäuremonohydrat.

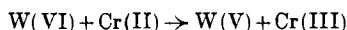
Gibt man zur schwefelsauren Lösung noch etwas Phosphorsäure, so ist die Lösung hitzebeständig. Diese Tatsache wird bei Bestimmungen von Wolfram neben andern Metallen ausgenützt.

Für die Bestimmung des Wolframs durch Titration mit CrCl_2 -Lösung hat sich folgende Arbeitsvorschrift bewährt.

Die Lösung, die in 10 cm³ 50–200 mg Wolfram als Ammoniumwolframat enthalten soll, wird bei Zimmertemperatur in einem Guss mit 40–50 cm³ konz. Salzsäure versetzt. Das anfänglich ausfallende Dihydrat geht sehr rasch wieder in Lösung.

Diese Lösung wird in die in der ersten Mitteilung beschriebene Titrationsapparatur gebracht; man leitet während ca. 10 Minuten sauerstoff-freies Kohlendioxyd ein und erwärmt auf 70–90°. Man titriert nun mit 0,1-m. CrCl_2 -Lösung. Die Reaktion verläuft mit hinreichender Geschwindigkeit.

Die Potentialkurve fällt zu Beginn ziemlich steil ab und verflacht sich dann. Im Äquivalenzpunkt der Reaktion



tritt ein kleiner, aber scharfer Potentialsprung auf. Nach Überschreitung dieses Punktes ist es nicht mehr möglich, eine genaue Potentialmessung durchzuführen. Die Nadel des Messinstruments beginnt mit dem ersten Tropfen CrCl_2 -Überschuss dauernd zu schwanken. Diese Erscheinung ist so charakteristisch, dass ihr Auftreten zur Feststellung des Titrationsendpunktes dienen kann. Sie hat ihren Grund in einer schwachen Blasenentwicklung an der blanken Indikatorelektrode. Gibt man weiter CrCl_2 -Lösung zu, so wird diese Blasenbildung deutlich sichtbar. Es ist möglich, dass es sich hier um eine Reduktion zu Wolfram(III) handelt, das nach Angaben von *Collenberg* und *Sandved*¹⁾ an blankem Platin Wasserstoff entwickeln soll.

Auf alle Fälle ist festgestellt, dass dieses Pendeln des Zeigers dem Wolfram zuzuschreiben ist, denn bei allen andern Titrationen wurde nie beobachtet, dass nach dem Überschreiten des Äquivalenzpunktes ein ähnlicher Effekt auftritt.

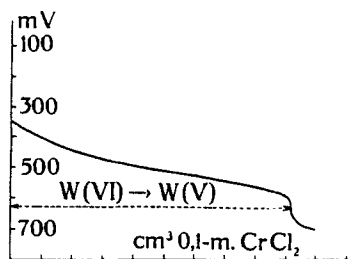


Fig. 1.

Fig. 1 gibt den Kurvenverlauf für die Titration einer salzsauren Ammoniumwolframatlösung mit 0,1-m. CrCl_2 .

¹⁾ O. Collenberg und K. Sandved, Z. anorg. Ch. **130**, 1 (1923).

Ansatz: 10 cm³ Ammoniumwolframat enthaltend 0,1604 g W
50 cm³ konz. HCl

Temperatur: 90°

Vergleichselektrode: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄

Beleganalysen:

angewandt: 0,0802; 0,0802; 0,1604; 0,1604; 0,1604 g W

gefunden: 0,0804; 0,0802; 0,1606; 0,1608; 0,1610 g W

Die Reduktion des Wolfram(VI) kann nur bis zur W(V)-Stufe analytisch ausgewertet werden. Beim Weitertitrieren treten keine Potentialsprünge auch nur andeutungsweise auf.

Versuche zur Titration des Wolframs in schwefelsaurer Lösung hatten keinen Erfolg, da es nicht möglich war, eine in der Hitze beständige schwefelsaure Lösung von Wolframsäure zu erhalten. Versucht man, die Titration trotz eingetretener Fällung durchzuführen, so wird die gefällte Wolframsäure blau; eine vollständige Lösung kann nicht erzielt werden.

Es ist bekannt, dass Phosphorsäure die Fällung des Wolframsäurehydrats verhindert. Versuche, die störende Ausscheidung der Wolframsäure durch Zugabe von Phosphorsäure zu vermeiden, waren erfolglos, da schon sehr kleine Mengen Phosphorsäure die quantitative Bestimmung des Wolframs verunmöglichen. Die Titration mit Chrom(II)-Salzen führt zu tiefblauen Lösungen, und es tritt kein Potentialsprung auf.

II. Die Bestimmung des Urans.

Über die quantitative Bestimmung des Urans durch direkte Titration mit Chrom(II)-Salzlösungen liegen bisher keine Veröffentlichungen vor. Dagegen sind Untersuchungen mit Titan(III)-Salzen durchgeführt worden. Nach *Chlopin* und *Kaufmann*¹⁾ werden Uran(VI)-Salze in siedender, schwach saurer Lösung mit Titan(III)-sulfat zu Uran(IV) titriert. Als Indikator wird Neublau verwendet. *Tomiček*²⁾ titriert Uran(VI)-Lösungen mit Titan(III)-sulfat bei 55–65° in 2-proz. Salzsäure bei Gegenwart von Kaliumnatriumtartrat und erhält gute Resultate.

Nach eigenen Versuchen führt die Titration von Uran(VI)-Verbindungen mit Chrom(II)-Salzen sowohl in salzsaurer als in schwefelsaurer Lösung nur zur Uran(IV)-Stufe.

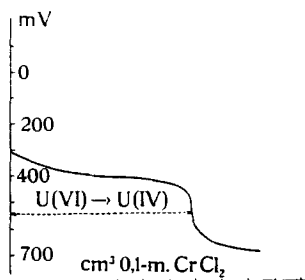


Fig. 2.

¹⁾ G. W. Chlopin und L. Kaufmann, C. 1929, II, 771.

²⁾ O. Tomiček, R. 43, 804 (1924).

Die Titration wird am besten in heisser Lösung vorgenommen. Die Acidität kann in weiten Grenzen variiert werden (1-n.—6-n. H_2SO_4 oder 2-n.—6-n. HCl). Es ist zweckmässig, eine Spur Eisen(II)-Salz zuzusetzen; dadurch erreicht man eine raschere Potentialeinstellung.

In Fig. 2 ist ein Titrationsdiagramm wiedergegeben.

Ansatz: 10 cm^3 Uranylacetatlösung enthaltend 0,0930 g U
40 cm^3 Salzsäure 20-proz.
20 cm^3 Wasser

Temperatur: 90°

Vergleichselektrode: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$

Beleganalysen:

angewandt: 0,0930; 0,1153; 0,2306; 0,4612 g U

gefunden: 0,0934; 0,1160; 0,2317; 0,4619 g U

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass man durch Vermischen von Wolframatlösungen mit starker Salzsäure hinreichend stabile Wolframsäurelösungen erhalten kann.

2. Die direkte Titration von Wolfram(VI)-Verbindungen ist mit Chrom(II)-chlorid in stark salzsaurem Milieu durchführbar und gibt genaue Resultate.

3. Uran(VI)-Verbindungen sind in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung mit Chrom(II)-chlorid oder Chrom(II)-sulfat titrierbar.

Chemisches Institut der Universität Bern,
Laboratorium für analytische und angewandte Chemie.

180. Titrations mit Chrom(II)-Salzlösungen¹⁾.

III. Die chromometrische Bestimmung von Eisen, Kupfer, Titan, Vanadium, Chrom, Molybdän und Wolfram in Gemischen

von R. Flatt und F. Sommer.

(11. IX. 44.)

Das Normalpotential Chrom(II)/Chrom(III) liegt bei $-0,4$ Volt. Chrom(II)-Salze sind daher sehr kräftige Reduktionsmittel und eignen sich in hervorragender Weise zur massanalytischen Bestimmung reduzierbarer Stoffe.

In einer früheren Mitteilung²⁾ ist darauf hingewiesen worden, dass reine Chrom(II)-Salzlösungen titerstabil sind, vorausgesetzt,

¹⁾ 2. Mitteilung, *Helv.* **27**, 1518 (1944).

²⁾ R. Flatt und F. Sommer, *Helv.* **25**, 684 (1942).