

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 cm³ Uranylacetatlösung enthaltend 0,0930 g U
40 cm³ Salzsäure 20-proz.
20 cm³ 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).

dass sie unter völligem Luftabschluss aufbewahrt werden. Ferner wurde gezeigt, in welcher Art chromometrische Titrations auszuführen sind, um Störungen durch Luftsauerstoff auszuschalten.

Zahlreiche Metalle, die in mehreren Oxydationsstufen auftreten können, sind durch Titration mit Chrom(II)-Salzen leicht und sicher bestimmbar. Eine Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Verfahren wurde von *Brennecke* gegeben¹⁾.

Da die Redoxpotentiale der einzelnen Ionenumladungen sehr verschieden hoch liegen, kann man in vielen Fällen mehrere reduzierbare Bestandteile einer Lösung nebeneinander durch fraktionierte Reduktion in einer Operation bestimmen.

Über eine Anzahl derartiger analytischer Trennungen wird im folgenden kurz berichtet. Eine eingehendere Besprechung findet sich in der Diss. von *F. Sommer*²⁾.

Bestimmung von Eisen und Titan.

Brintzinger und Mitarbeiter³⁾ führten die Analyse von Ferrotitan in der Weise durch, dass sie die schwefelsaure oder salzsaure Lösung von Fe(III) und Ti(IV) bei Gegenwart von grösseren Mengen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit Chrom(II)-Salzlösungen bei 85° titrierten.

Da die Redoxpotentiale Fe(II)/Fe(III) (+0,77 Volt) und Ti(III)/Ti(IV) (−0,04 Volt) sehr weit von einander liegen, erhält man bei der potentiometrischen Titration zwei Kurvenstücke, die durch einen grossen Potentialsprung getrennt sind. Der folgende, zweite Potentialsprung, der im Äquivalenzpunkt der Reaktion $\text{Ti(IV)} \rightarrow \text{Ti(III)}$ auftritt, ist kleiner, lässt sich aber recht scharf auswerten.

Nach unseren Versuchen ist der Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nicht erforderlich. Wir empfehlen, die Titration in ca. 10-proz. Schwefelsäure oder in 8-proz. Salzsäure bei 90° mit CrSO_4 oder CrCl_2 durchzuführen.

Anschliessend an die Reduktion kann wieder mit KMnO_4 oxydiert werden. Diese Titrationsmöglichkeit gibt eine oft sehr erwünschte Kontrolle der Reduktionsanalyse. Sie ist auch in vielen andern Fällen anwendbar. In unserer ersten Mitteilung ist in Fig. 7⁴⁾ das Kurvenbild einer derartigen Titration wiedergegeben.

Beleganalysen.

Titration in schwefelsaurer Lösung mit CrSO_4

	I	II	III	IV
g Fe angewandt	0,1202	0,0601	0,0601	0,1202
g Fe gefunden	0,1204	0,0601	0,0603	0,1204
g Ti angewandt	0,1100	0,1100	0,0550	0,0550
g Ti gefunden	0,1101	0,1100	0,0550	0,0552

¹⁾ *E. Brennecke* in „Neuere massanalytische Methoden“, S. 108—129 (Die chemische Analyse, Bd. XXXIII).

²⁾ *F. Sommer*, Titrationsen mit Chrom(II)-Salzlösungen, Diss., Bern 1942.

³⁾ *H. Brintzinger* und *W. Schieferdecker*, Z. anal. Ch. **76**, 277 (1929); *H. Brintzinger* und *B. Rost*, Z. anal. Ch. **117**, 1 (1939).

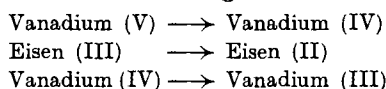
⁴⁾ *Helv.* **25**, 693 (1942).

Titration in salzsaurer Lösung mit CrCl_2

	I	II	III	IV
g Fe angewandt	0,0283	0,0141	0,0566	0,0566
g Fe gefunden	0,0282	0,0142	0,0564	0,0567
g Ti angewandt	0,0563	0,0281	0,1125	0,0563
g Ti gefunden	0,0563	0,0283	0,1126	0,0563

Bestimmung von Eisen und Vanadium.

Die gleichzeitige Bestimmung von Vanadium und Eisen wurde erstmals von *Zintl* und *Zaimis*¹⁾ ausgeführt. Auf Grund der Einzelbestimmungen ist zu erwarten, dass in schwefelsaurer Lösung die Titration in folgenden Stufen erfolgt:



Um die erste Stufe scharf erfassen zu können, muss die Konzentration der Schwefelsäure 10–30 % betragen. Diese Acidität ist aber für die Trennung der beiden folgenden Stufen zu hoch. Die genannten Autoren empfehlen, bis zum ersten Potentialsprung in 10–20-proz. Schwefelsäure zu titrieren und hierauf für die Weiter-titration zu verdünnen.

Wir ziehen vor, in 10–15-proz. Schwefelsäure zu titrieren und auf die genaue Ermittlung des zweiten Potentialsprungs zu verzichten.

Der erste Potentialsprung, der nach der Reaktion $\text{V(V)} \rightarrow \text{V(IV)}$ erfolgt, ist deutlich erkennbar. Man titriert nun weiter bis zum gut erfassbaren dritten Potentialsprung, der der Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) und von V(IV) zu V(III) entspricht.

Die Vanadiummenge ergibt sich aus dem Reagensverbrauch bis zum ersten Sprung ($a \text{ cm}^3$). Um die dem Eisengehalt entsprechende Reagensmenge zu erhalten, hat man vom Gesamtverbrauch der Chrom(II)-Salzlösung ($b \text{ cm}^3$) den doppelten Betrag der bis zum ersten Sprung verbrauchten Reagensmenge abzuziehen (also $b - 2a$).

Beleganalysen.

	I	II	III
g V angewandt	0,0200	0,0400	0,0200
g V gefunden	0,0198	0,0399	0,0199
g Fe angewandt	0,0310	0,0310	0,0620
g Fe gefunden	0,0309	0,0310	0,0618

Titriert man in salzsaurem Milieu, so sind alle drei Potentialsprünge mit hinreichender Schärfe fassbar. Es besteht jedoch die Gefahr, dass bereits vor der Titration während des Austreibens der Luft durch den Kohlendioxidstrom ein Teil des Vanadium(V) unter Chlorentwicklung in Vanadium(IV) übergeht. Unsere Versuche zeigten, dass keine merkliche Chlorentwicklung auftritt, wenn die Salzsäurekonzentration 10% nicht überschreitet.

Beispiel (Fig. 1).

Ansatz: 10 cm^3 Ammoniumvanadatlösung enthaltend 0,0100 g V

10 cm^3 Eisen(III)-chloridlösung enthaltend 0,0272 g Fe

60 cm^3 10-proz. Salzsäure

Temperatur: 90°

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

¹⁾ E. Zintl und Ph. Zaimis, Z. angew. Ch. 40, 1286 (1927).

gefunden aus Reaktion $V(V) \longrightarrow V(IV)$: 0,0100 g V } Mittel 0,0101
 „ „ „ $V(IV) \longrightarrow V(III)$: 0,0102 g V }
 „ „ „ $Fe(III) \longrightarrow Fe(II)$: 0,0270 g Fe }

Beleganalysen.

	I	II	III	IV
g V angewandt	0,0200	0,0200	0,0400	0,0400
g V gefunden	0,0201	0,0200	0,0401	0,0400
g Fe angewandt	0,0272	0,0543	0,0543	0,0272
g Fe gefunden	0,0271	0,0543	0,0542	0,0271

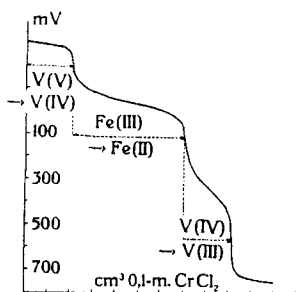


Fig. 1.

Bestimmung von Eisen und Molybdän.

Die gleichzeitige Bestimmung von Eisen und Molybdän lässt sich nach der von *Brintzinger* und *Schieferdecker*¹⁾ angegebenen Methode durch Titration mit $CrCl_2$ in stark salzsaurer Lösung in Gegenwart von grossen Mengen $CaCl_2$ durchführen.

Ein erster scharfer Potentialsprung tritt auf nach Reduktion von $Fe(III)$ zu $Fe(II)$ und von $Mo(VI)$ zu $Mo(V)$ (a cm³). Der zweite Potentialsprung (b cm³) erscheint nach Ablauf der Reaktion $Mo(V) \rightarrow Mo(III)$. Aus der Differenz $b - a$ ist der Molybdängehalt zu errechnen. Dem Eisengehalt entspricht der Reagensverbrauch $a - \frac{1}{2}(b - a)$.

Brintzinger und *Rost*²⁾ fanden, dass die Titration in schwefelsaurer Lösung mit $CrSO_4$ gestattet, die Reaktionen $Fe(III) \rightarrow Fe(II)$ und $Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$ auseinander zu halten. Man titriert die Eisen und Molybdän enthaltende Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Bis zum ersten Potentialsprung wird das Eisen(III) reduziert, dann folgt in der zweiten Phase die Reduktion des Molybdän(VI) zu Molybdän(V).

Wir ziehen vor, die Titration in 5–30-proz. Schwefelsäure bei 90° auszuführen. Fig. 2 gibt das durch zwei scharfe Potentialsprünge gekennzeichnete Diagramm.

¹⁾ H. Brintzinger und W. Schieferdecker, Z. anal. Ch. **78**, 110 (1929).

²⁾ H. Brintzinger und B. Rost, Z. anal. Ch. **115**, 241 (1938).

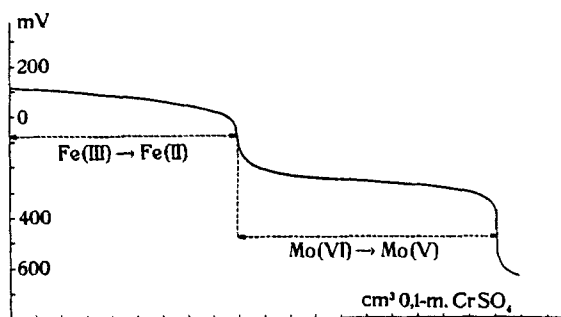


Fig. 2.

Bestimmung von Molybdän und Kupfer.

Titriert man eine Lösung, die Molybdän(VI) und Kupfer(II) enthält, in schwefelsaurem Milieu mit CrSO_4 , so wird in der ersten Phase lediglich das Mo(VI) zu Mo(V) reduziert. Beim Weitertitrieren läuft die Reduktion von Mo(V) zu Mo(III) parallel mit derjenigen des Kupfer(II) zu Kupfer-Metall. Es tritt kein deutlicher Potential-sprung mehr auf.

Man kann somit auf diesem Weg wohl Molybdän neben Kupfer, nicht aber Kupfer neben Molybdän bestimmen.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei der Titration in salzsaurem Milieu. Bis zum ersten Potentialsprung verlaufen die beiden Reaktionen $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ und $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)}$. Dann folgt, scharf getrennt von der ersten Stufe, die Reaktion $\text{Mo(V)} \rightarrow \text{Mo(III)}$. Aus der Lage der beiden Äquivalenzpunkte lässt sich der Gehalt an Kupfer und Molybdän errechnen.

Für die Titration ist eine Salzsäurekonzentration von 15—20% empfehlenswert; Temperatur ca. 90° .

Beleganalysen.

	I	II	III	IV
g Mo angewandt	0,0408	0,0204	0,0408	0,0204
g Mo gefunden	0,0407	0,0204	0,0408	0,0205
g Cu angewandt	0,0314	0,0314	0,0157	0,0628
g Cu gefunden	0,0315	0,0314	0,0157	0,0629

Bestimmung von Molybdän und Titan.

Versuche, Molybdän und Titan in schwefelsaurem Milieu zu titrieren, führten nicht zu brauchbaren Resultaten. Dagegen kann man mit guter Präzision diese beiden Elemente in salzsaurer Lösung mit CrCl_2 titrieren.

Die erste Titrationsphase entspricht der Reaktion $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)}$; nach einem gut und scharf ausgebildeten Potentialsprung werden Mo(V) und Ti(IV) gemeinsam reduziert zu Mo(III) bzw. Ti(III) .

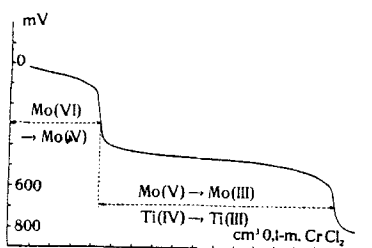


Fig. 3.

Beispiel (Fig. 3).

Ansatz: 10 cm³ Ammoniummolybdatlösung enthaltend 0,0408 g Mo
 10 cm³ Titan(IV)-chloridlösung enthaltend 0,0128 g Ti
 60 cm³ HCl 20-proz.

Temperatur: 90°

Resultat: 0,0407 g Mo; 0,0128 g Ti

Beleganalysen.

	I	II	III	IV
g Mo angewandt	0,0408	0,0408	0,0816	0,0204
g Mo gefunden	0,0409	0,0408	0,0816	0,0205
g Ti angewandt	0,0256	0,0511	0,0511	0,0511
g Ti gefunden	0,0255	0,0509	0,0510	0,0511

Bestimmung von Molybdän und Vanadium.

Da die Reduktion von Vanadium(V) zu Vanadium(IV) bei relativ hohem Potential erfolgt, kann man Vanadium auch bei Gegenwart von Molybdän(VI) mit CrSO_4 einzeln titrieren. Beim weitem Zugabe von CrSO_4 wird gleichzeitig mit der Reaktion $\text{V(IV)} \rightarrow \text{V(III)}$ auch Mo(VI) zu Mo(V) reduziert.

Man verwendet am vorteilhaftesten eine Lösung, die 15% H_2SO_4 enthält, und titriert bei 90°. Beide Potentialsprünge sind gut ausgeprägt (Fig. 4).

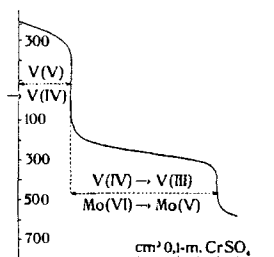


Fig. 4.

Beleganalysen.

	I	II	III	IV
g Mo angewandt	0,0339	0,0339	0,1357	0,0678
g Mo gefunden	0,0339	0,0338	0,1356	0,0677
g V angewandt	0,0200	0,0400	0,0200	0,0400
g V gefunden	0,0199	0,0399	0,0198	0,0398

Versuche, durch Titration in salzsaurer Lösung das Molybdän einzeln zu erfassen, gaben keine befriedigenden Ergebnisse insbesondere, weil in diesem Milieu der gemeinsame Sprung $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)}$ und $\text{V(IV)} \rightarrow \text{V(III)}$ unscharf wird.

Bestimmung von Eisen und Wolfram.

Die gravimetrische Trennung des Wolframs vom Eisen ist eine langwierige Arbeit, die mehrfaches Fällern und Auflösen verlangt, da die Wolframsäure nur sehr schwer eisenfrei erhalten werden kann. Der massanalytischen Bestimmung von Wolfram neben Eisen kommt daher erhebliche Bedeutung zur Analyse von Wolframstählen und Ferrowolfram zu.

Treadwell und *Nieriker*¹⁾ haben gezeigt, dass Wolfram und Eisen in einer Operation bestimmt werden können. Sie reduzieren die phosphorsaure Lösung der beiden Metalle im Cadmiumreduktor unter Luftabschluss und titrieren mit KMnO_4 .

Da zwischen den Redoxpotentialen von Fe(II)/Fe(III) (+0,77 Volt) und W(V)/W(VI) (ca. 0,0 Volt) ein Unterschied von ca. 0,8 Volt besteht, war zu erwarten, dass die direkte Titration mit Chrom(II)-Salzlösungen gelingen sollte.

Folgende Arbeitsweise führte zu sehr guten Ergebnissen.

Die zu analysierende Lösung wird mit so viel konz. HCl versetzt, dass das zuerst ausgefällte Wolframsäuredihydrat sofort wieder in Lösung geht. Die Mischung wird unter Durchleiten von CO_2 auf 70–80° erwärmt und mit CrCl_2 titriert.

Nach der quantitativen Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) tritt ein scharfer Potentialsprung auf. Beim Weitertitrieren erscheint ein zweiter, kleinerer Potentialsprung, der das Ende der Reaktion $\text{W(VI)} \rightarrow \text{W(V)}$ anzeigt. Nach Überschreitung dieses Äquivalenzpunktes beobachtet man die in der 2. Mitteilung²⁾ erwähnten charakteristischen Schwankungen des Zeigers des Messinstruments.

In Fig. 5 ist ein Titrationsdiagramm wiedergegeben.

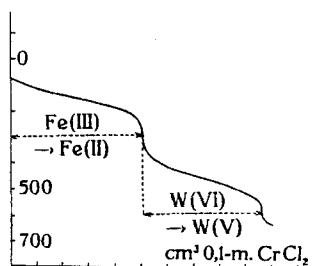


Fig. 5.

¹⁾ *W. D. Treadwell* und *R. Nieriker*, *Helv.* **24**, 1098 (1941).

²⁾ *Helv.* **27**, 1520 (1944).

Beleganalysen.

	I	II	III	IV
g Fe angewandt	0,0266	0,0532	0,0266	0,1065
g Fe gefunden	0,0266	0,0531	0,0266	0,1062
g W angewandt	0,0650	0,0650	0,1300	0,1300
g W gefunden	0,0650	0,0654	0,1295	0,1295

Bestimmung von Kupfer und Wolfram.

In stark salzsaurem Milieu liefert die potentiometrische Titration von Kupfer(II) und Wolfram(VI) enthaltenden Lösungen zwei deutliche Potentialsprünge, von denen der erste die quantitative Reduktion von Cu(II) zu Cu(I) (Fällung von CuCl), der zweite diejenige von W(VI) zu W(V) anzeigt. Temperatur 90°.

Bestimmung von Chrom und Wolfram.

Zur Analyse einer Lösung, die Chromat und Wolframat enthält, sind zwei Titrationen erforderlich.

In einer ersten Probe wird nach Ansäuern mit H_2SO_4 das Chromat mit CrSO_4 titriert. Um die Ausfällung von Wolframsäure zu verhindern, kann man Phosphorsäure zusetzen; in diesem Fall ist die Titration auch in der Wärme möglich.

Eine zweite Probe wird mit starker Salzsäure versetzt. Die Titration erfolgt bei 80—90° mit CrCl_2 . Sie gibt zwei Potentialsprünge. Die zwischen den beiden Sprüngen verbrauchte Reagensmenge entspricht der Reaktion $\text{W(VI)} \rightarrow \text{W(V)}$.

Bestimmung von Molybdän und Wolfram.

Die Bestimmung von Molybdän und Wolfram nebeneinander war das Ziel zahlreicher Arbeiten. In der Literatur findet man verschiedene Vorschläge zur gravimetrischen Trennung. Sie sind alle zeitraubend und zum Teil ungenau. Massanalytische, auf fraktionierter Reduktion beruhende Verfahren zur Trennung dieser beiden Metalle sind bisher nicht angegeben worden.

Lösungen, die Molybdat und Wolframat enthalten, lassen sich potentiometrisch mit Chrom(II)-Salzlösungen titrieren.

Folgende Arbeitsweise hat sich bewährt.

Die zu analysierende Lösung wird mit konz. Salzsäure versetzt bis zum Wiederauflösen des anfänglich ausgeschiedenen weissen Wolframsäuredihydrats $\text{WO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Man erwärmt auf 70° und titriert mit CrCl_2 .

In der ersten Phase wird Molybdän(VI) zu Molybdän(V) reduziert. Sie ist durch einen guten Potentialsprung gekennzeichnet. Im weiteren Verlauf werden Molybdän(V) und Wolfram(VI) gemeinsam reduziert zu Molybdän(III), bzw. Wolfram(V). Der zweite Potentialsprung ist kleiner als der erste, lässt sich aber analytisch einwandfrei auswerten. Er ist wiederum von den charakteristischen Schwankungen des Messinstruments gefolgt.

Die bis zum ersten Potentialsprung verbrauchte Reagensmenge entspricht dem Molybdängehalt. Von den zwischen den beiden Potentialsprüngen verbrauchten cm^3 Reduktionslösung ist das doppelte Volumen der bis zum ersten Sprung benötigten Reagensmenge abzuziehen, um den Reagensverbrauch für die Reaktion $\text{W(VI)} \rightarrow \text{W(V)}$ zu erhalten.

Da der erste Potentialsprung mit grosser Genauigkeit bestimmt werden kann, bestehen keine Bedenken für die Anwendung dieses Differenzverfahrens.

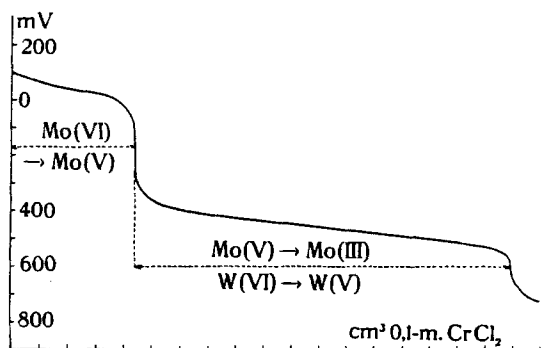


Fig. 6.

Beispiel (Fig. 6).

Ansatz: 10 cm³ Ammoniummolybdatlösung enthaltend 0,0408 g Mo
 5 cm³ Ammoniumwolframatlösung enthaltend 0,0802 g W
 100 cm³ HCl konz.
 40 cm³ H₂O

Temperatur: 90°

Resultat: 0,0410 g Mo; 0,0803 g W

Beleganalysen.

	I	II	III	IV
g Mo angewandt	0,0408	0,0408	0,0204	0,0816
g Mo gefunden	0,0410	0,0409	0,0206	0,0818
g W angewandt	0,0802	0,1604	0,0802	0,0802
g W gefunden	0,0804	0,1606	0,0804	0,0801

Bestimmung von Eisen, Molybdän und Wolfram.

Aus den bis jetzt beschriebenen Trennungen ergibt sich eine Bestimmungsmethode von Eisen, Molybdän und Wolfram nebeneinander.

Es ist gezeigt worden, dass in schwefelsaurer Lösung die Titration von Eisen und Molybdän mit CrSO_4 die Reduktionsstufen $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ und $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)}$ einzeln anzeigt (S. 1525).

Die Versuche haben erwiesen, dass die Bestimmung von Eisen und Molybdän bei gewöhnlicher Temperatur durch die Anwesenheit von Wolframat nicht gestört wird.

Titriert man eine Lösung, die Fe(III) , Mo(VI) und W(VI) enthält, in stark salzsaurem Milieu, so werden Eisen(III) und Molybdän (VI) bei verhältnismässig hohem Potential zu Fe(II) und Mo(V) reduziert, wobei aber keine Möglichkeit besteht, diese beiden Reaktionen einzeln zu erkennen. Erst bei wesentlich tieferem Redox-

potential folgt die Reduktion des Wolfram(VI) zu Wolfram(V). Auf gleichem Potentialniveau wird dann aber auch Molybdän(V) zu Molybdän(III) reduziert.

Zur Bestimmung von Eisen, Molybdän und Wolfram nebeneinander hat man zwei Titrationen auszuführen, eine erste in schwach schwefelsaurem Milieu mit CrSO_4 zur Ermittlung von Eisen und Molybdän, die zweite in stark salzsaurer Lösung zur gemeinsamen Erfassung von Molybdän und Wolfram. Unter Zuhilfenahme der Resultate der ersten Titration lässt sich aus der zweiten Titration der Wolframgehalt leicht errechnen.

Berechnungsbeispiel.

Titration einer aliquoten Probe in schwefelsaurer Lösung:

1. Potentialsprung: a cm³ 0,1-m. CrSO_4
2. „ b cm³ 0,1-m. CrSO_4

Titration einer aliquoten Probe in salzsaurer Lösung:

1. Potentialsprung: c cm³ 0,1-m. CrCl_2
2. „ d cm³ 0,1-m. CrCl_2

Reagensverbrauch für $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$: a cm³ 0,1-m. CrSO_4

„ „ $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)}$: b—a cm³ 0,1-m. CrSO_4

„ „ $\text{W(VI)} \rightarrow \text{W(V)}$: (d—c) — 2(b—a) cm³ 0,1-m. CrCl_2

Kontrolle: Der Reagensverbrauch bis zum 2. Potentialsprung in der ersten Titration muss gleich sein dem Reagensverbrauch bis zum ersten Potentialsprung in der 2. Titration, also b = c.

Das Diagramm der Titration in schwefelsaurem Milieu entspricht demjenigen der Trennung von Eisen und Molybdän (Fig. 2). Fig. 7 gibt das Kurvenbild der Titration mit CrCl_2 in salzsaurer Lösung.

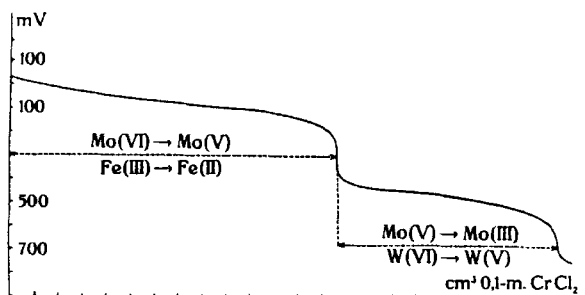


Fig. 7.

Beleganalysen.

	g Fe		g Mo		g W	
	angewandt	gefunden	angewandt	gefunden	angewandt	gefunden
I	0,0591	0,0591	0,0520	0,0524	0,1271	0,1270
II	0,0295	0,0295	0,0520	0,0522	0,1271	0,1274
III	0,0591	0,0590	0,0260	0,0260	0,1271	0,1267
IV	0,0591	0,0589	0,0520	0,0527	0,0635	0,0637
V	0,1182	0,1180	0,0260	0,0262	0,1271	0,1266
VI	0,0591	0,0589	0,0260	0,0259	0,0635	0,0639
VII	0,0295	0,0294	0,0520	0,0522	0,0635	0,0635

Zusammenfassung.

1. Es wird auf die Verwendbarkeit von Chrom(II)-Salzlösungen zur Analyse von Gemischen reduzierbarer Stoffe hingewiesen.

2. Verfahren zur chromometrischen Analyse folgender Gemische werden mitgeteilt: Eisen + Titan; Eisen + Vanadium; Molybdän + Eisen; Molybdän + Kupfer; Molybdän + Titan; Molybdän + Vanadium; Wolfram + Eisen; Wolfram + Kupfer; Wolfram + Chrom; Wolfram + Molybdän; Eisen + Molybdän + Wolfram.

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

181. Zur Kenntnis der Triterpene.

(90. Mitteilung¹⁾).

Über ein Oxydationsprodukt $C_{32}H_{46}O_5$ aus Acetyl- β -amyrin und zwei isomere Oxydationsprodukte $C_{33}H_{46}O_7$ aus Acetyl-oleanolsäuremethylester und Acetyl-glycyrrhetinsäuremethylester

von O. Jeger, J. Norymberski und L. Ruzicka.

(11. IX. 44.)

In der 62. Mitteilung dieser Reihe²⁾ haben wir über die Oxydation des $\Delta^{12,13; 18,19}$ -2-Acetoxy-oleadiens (Ia) (dort als Dehydro- β -amyrin-acetat bezeichnet) mit einer ungefähr 7,5 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure berichtet. Über die dabei isolierte Verbindung $C_{32}H_{46}O_5$ vom Smp. 257,5–258°³⁾ (Va), ihre Umsetzungen, ihre Bereitung aus anderen Ausgangsprodukten, sowie über analoge Verbindungen aus der Oleanolsäure- und der Glycyrrhetinsäure-Reihe haben wir seitdem umfangreiches Tatsachenmaterial gesammelt. Es wurde von dessen Veröffentlichung wegen einiger noch unabgeklärter Einzelheiten vorläufig abgesehen. Eine auf diesem Arbeitsgebiet unlängst erschienene Abhandlung von Mower, Green und Spring⁴⁾ veranlasst uns, über einen Teil der in diesem Zusammenhang ausgeführten Untersuchungen zu berichten.

¹⁾ 89. Mitt., Helv. **27**, 1185 (1944).

²⁾ Helv. **24**, 1248 (1941).

³⁾ Vgl. den exp. Teil. Früher fanden wir 256–256,5°.

⁴⁾ Soc. **1944**, 256.