

W.A.SILBERMINTZ UND K.P.FLORENZKI

UBER DIE BESTIMMUNG VON VANADIUM IM FELDE

Inst. für mineralische rohstoffe, Moskau

Bei geologischen, geochemischen und ähnlichen Untersuchungen werden vielfach Verfahren zur raschen Bestimmung von verschiedenen Elementen benötigt, die ohne Zuhilfenahme von komplizierten Apparaturen im Felde leicht ausführbar sein müssen. Hierzu gehören insbesondere Verfahren für Massenuntersuchungen von Probenserien bei der Untersuchung von Erzlagerstätten. In solchen Fällen kommt es viel weniger auf eine große Genauigkeit, als auf einen minimalen Zeit- und Materialaufwand an. Auch eine nicht ganz genaue Bestimmung eines Elementes in einer Serie von Proben kann oftmals zu wichtigen Schlüssen führen, die für den weiteren Gang der Untersuchung von Bedeutung sind.

In einigen unserer früheren Untersuchungen haben wir bereits derartige Verfahren benutzt, so z. B. bei der Bestimmung von Sulfiden in Gesteinen^{1, 2, 3}, durch Vergleich der Intensität von Sulfidflecken auf mit Bleiacetat getränktem Papier. Ein ähnliches Prinzip wurde von J. Kisser und K. Lettmayr⁴ für die annähernde Bestimmung einer Reihe von Elementen vorgeschlagen. Ein sorgfältiges Studium des jetzt schon sehr umfangreichen Schrifttums über die Tüpfelanalyse wird zweifellos noch zu zahlreichen ähnlichen, annähernden quantitativen Bestimmungsverfahren führen.

Im Zusammenhange mit einer im Gange befindlichen Untersuchung der (im dortigen Gebiete weit verbreiteten) Vanadate Zentralasiens benötigten wir ein rasch ausführbares, wenn auch nicht sehr genaues Verfahren zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Vanadium. Unserem neuen Verfahren legten wir den tüpfelanalytischen Vanadium-Nachweis von N.A.Tananajew⁵ und

¹ J.W.SAMOILOFF und W.A.SILBERMINTZ. Über den Schwefelwasserstoff in den Steinkohlenkalksteinen des Donezbeckens. Abhandl. d. Forsch. Inst. f. Miner. u. Petrogr. W. I. Moskau, 1925 (russ.).

² J.V.SAMOYLOFF und W.A.SILBERMINTZ. Über Schwefelwasserstoff in Karbonkalksteinen des Donetzbeckens. Z. d. D. Geolog. Ges. 78, 315 (1926).

³ W.A.SILBERMINTZ und K.F.TERENTJEW. Über die Schwefelwasserstoff-kalksteine des Donetzbeckens. Abh. d. Inst. f. Angew. Mineral. u. Metallurg. W. 30, 1926 (russ.).

⁴ Mikrochemie 12, 235 (1932).

⁵ N.A.TANANAEFF u. P.A.PANTSCHENKO. Chem. Centralbl. 1930, I, 412.

F. Feigl⁶ zugrunde. Die Reaktion beruht im wesentlichen darauf, daß Verbindungen des fünfwertigen Vanadiums in salpetersaurer Lösung bis zur vierwertigen Oxydationsstufe reduziert werden, wobei gleichzeitig Anilin bis zu Emeraldin und weiterhin bis zu Anilin-schwarz oxydiert wird. Die Färbungsintensität der sich hierbei bildenden Flecken entspricht dem Gehalte an V_2O_5 in der untersuchten Lösung.

Die Reaktion wird durch starke Oxydationsmittel, die mit Anilin ähnliche Produkte ergeben, gestört. Infolgedessen muß in Anwesenheit von Permanganaten, Chloraten, Chromaten u. a. die Lösung zwecks Reduktion mit konzentrierter Salzsäure gekocht werden. Fernerhin wird die Reaktion durch Wolfram, Molybdän und große Mengen gefärbter Salze, die die zu erwartende Färbung verdecken können, gestört.

Zur Beseitigung des störenden Einflusses von $FeCl_3$ benutzen wir eine Anilinlösung im Gemische mit Salz- und Phosphorsäure.

Zur Beseitigung des in Gegenwart großer Mengen Kupfer erscheinenden grellgelben Ringes genügt es, nach Ausführung der Reaktion einige Tropfen Wasser in den Mittelpunkt des Fleckens einzuführen.

Zur Ausführung der Reaktion werden demnach nachstehende Hilfsmittel benötigt:

1. Gesättigte Lösung von Anilin-Chlorhydrat in einem Gemische von Salz- (sp. Gew. 1, 19) und Phosphorsäure (sp. Gew. 1, 7) im Verhältnis 3 : 2. Die Lösung muß ganz klar und farblos sein. Wenn die zu untersuchenden Proben kein Eisen enthalten, dann genügt eine Lösung von Anilin in Salzsäure. Kleine Mengen Eisen können in diesem Falle durch zuvoriges Auftragen von Phosphorsalzlösung auf das Papier unschädlich gemacht werden.

2. Salpetersäure (sp. Gew. 1, 2).

3. Vergleichslösung von V_2O_5 , am vorteilhaftesten eine solche von Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) in Salpetersäure, und zwar enthaltend 1 g V_2O_5 in 100 ccm Lösung. Zur Herstellung derselben werden 1,285 g NH_4VO_3 bei Siedehitze in 100 ccm Salpetersäure (sp. Gew. 1, 2) gelöst.

Nachstehend wird eine Tabelle zur Berechnung der Lösungskonzentration angeführt.

Gewichts-% an V_2O_5 in der Analysensubstanz	mg V_2O_5 in 1 ccm beim Lösen von 1 g Substanz in 5 g HNO_3	mg V_2O_5 in einem Tropfen (1/30 ccm) der zu untersuchenden Lösung	Die für den Vergleich erforderliche Verdünnung der Vergleichslösung – Vol. HNO_3
5	10	0,212	underdünnt
2,5	5	0,166	1
1,0	2	0,066	4

⁶ F. FEIGL. Quantitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, II. Aufl., Leipzig, 1935.

0,5	1	0,0212	9
0,25	0,5	0,0166	19
0,1	0,2	0,0066	49
0,05	0,1	0,00212	99
0,025	0,05	0,00166	199

Die verdünnten Vergleichslösungen werden am vorteilhaftesten mit Hilfe einer Pipette auf einem Uhrglas hergestellt, indem ein Teil (Vol.) der Stammlösung mit der in der letzten Spalte der Tabelle angegebenen Menge (Vol.) Salpetersäure gemischt wird.

Ausführung der Bestimmung.

Mit Hilfe einer Tropfflasche wird ein großer Tropfen der Anilin-lösung auf ein Filter aufgetragen. Nachdem dieser vom Papier auf- gesaugt worden ist, wird in dessen Mitte ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung gegeben, wobei dafür zu sorgen ist, daß dieser nicht zerfließe, sondern auf der Stelle aufgesaugt werde. Bei Anwesenheit von Vanadium erscheint eine blaugrüne Färbung. Eine gelbgrüne Färbung weist darauf hin, daß die Eisensalze nicht vollständig entfärbt wurden, ein grellgelber Rand, daß große Mengen Kupfer vorhanden sind. Je nach dem Vanadiumgehalt kann der zentrale Fleck verschieden gefärbt sein; durch Vergleich dieser Färbung mit derjenigen von Standardflecken wird die Menge des Vanadiums bestimmt.

Beim Vergleich ist die Ungleichmäßigkeit der Färbungsverteilung auf dem Fleck zu berücksichtigen, zu welchem Zweck auf das Papier mehrere Flecken aufgetragen werden und ein Mittelwert ausgesucht wird.

In Anwesenheit großer Mengen Kupfer und Eisen in der Probe wird ein Überschuß an Anilin und Phosphorsäure verwendet; die völlige Entfärbung der Eisensalze dauert nicht länger als 5 Minuten, worauf die Kupfersalze durch einige Tropfen Wasser entfernt werden und die vom Vanadium herbeigeführte Färbung deutlich hervortritt.

Da nach einiger Zeit ein Schwarzwerden der Flecken infolge weiterer Oxydation des Anilins eintritt, muß die Schätzung der Reaktionsintensität unmittelbar nach dem Versuch vorgenommen werden. Falls der erste Tropfen der Analysenlösung keine Färbung herbeiführt, muß das Auftragen des Tropfens auf dieselbe Stelle wiederholt werden.

Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt nach F.Feigl 3 γ bei einer Grenzverdünnung von 1 : 16.000. Beim Nachweis von Vanadium in höheren Konzentrationen als 5% muß die Analysenlösung verdünnt werden. Für die Analyse wurde 1 g der Substanz mit 5 ccm Salpetersäure abwechselnd gekocht und abgekühlt, worauf nach Absitzen des Niederschlages mit der Pipette Proben entnommen wurden.

Bei langem Stehen der Lösung kann das Vanadium vom Niederschlag adsorbiert werden und muß in solchen Fällen hernach durch längeres Kochen wieder in Lösung gebracht werden.

Das vorgeschlagene Verfahren ermöglicht es, V_2O_5 -Gehalte von 5, 2,5, 1, 0,5, 0,25 und 0,1% mit Leichtigkeit zu unterscheiden.

Im Falle von niedrigeren Konzentrationen muß entweder die Lösung eingeeengt oder es müssen mehrere Tropfen benutzt werden, damit die Reaktion deutlich erscheint.

Ein Vergleich unseres Verfahrens mit dem allgemein üblichen nach Hillebrand und dem kolorimetrischen ergab bei 21 Proben nur in zwei Fällen wesentliche Abweichungen; die Reaktion ist daher für solche Fälle zu empfehlen, wo rasche Ausführung und keine allzugrosse Genauigkeit verlangt wird.

Ein Teil unserer Versuchsergebnisse sei nachstehend angeführt:

Lauf. Nr.	Benennung der Probe und Kollekt.-Nr.	V_2O_5 gefunden	
		Unser Verfahren	Kolorimetr.
1	Steinkohlenasche Nr. 574, Tkwibuli, Georgien	0,15	0,17
2	Steinkohlenasche Nr. 458, Petschora-Gebiet, Koll. von PROF. A.A.Tschernow	1,00	1,23
3	Asphaltit, Welichow, Baschkirien	0,1–0,15	0,21
4	Dunkelgrauer Ton, Patrowa Gora bei Wytegora	0,05	0,04
5	Eisenerz Nr. 8, Kertsch	0,05	(nach Hillebr.) 0,08
6	Vanadinit, Sulejman-Saj	12%	18% berechnet

Bei der Ausführung der Reaktion muß die Möglichkeit eines nicht vollständigen in-Lösung-gehens des Vanadiums oder auch sein Vorhandensein in niedriger Wertigkeitsstufe berücksichtigt werden.