

führt zu dem Schlusse, dass auch dieser Körper wahrscheinlich kein Säureradical, sondern eine lactonartige Substanz sei. — Im Anschluss an die mitgetheilten Versuche ist im hiesigen Laboratorium das Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf Säureanhydride (Phtalsäureanhydrid u. s. w.) und auf die Lactone in Angriff genommen worden. Ueber die betreffenden Arbeiten kann hoffentlich bald berichtet werden.

Zürich, Februar 1883.

95. Otto Freih. v. d. Pfordten: Zur Reduktion der Wolframverbindungen.

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

Im Anschluss an eine frühere Abhandlung¹⁾ »zur Reduktion der Molybdänverbindungen« theile ich hier die Resultate des Studiums der analogen Verhältnisse beim Wolfram mit, indem ich mir wie dort eine ausführliche Besprechung, sowie insbesondere die Vergleichung der Reduktionsprodukte der vier Elemente: Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran, auf eine andere Stelle verspare.

Die Reduction der Wolframsäure durch Zink in saurer Lösung ist von Wöhler als Darstellungsmethode des Wolframdioxyds benutzt worden. Eine Angabe, ob diese Reaction quantitativ verläuft und sich zu einer maassanalytischen Bestimmung des Wolframs mittelst Kaliumpermanganat verwerthen lässt, habe ich in der Literatur nicht gefunden. Nur Pisani²⁾ sagt gelegentlich seiner Notiz über die Reduktion der Molybdänsäure, er habe beim Wolfram keine befriedigenden Resultate erhalten. Es erschien daher wünschenswerth festzustellen, ob das Wolframdioxyd das Endprodukt der Reduktion der Wolframsäure bildet und ob sich auf den Reduktionsvorgang eine Bestimmungsmethode derselben gründen lässt.

Gewichtsanalytische Methoden.

Es wurde zunächst mittelst der für die quantitative Analyse von Wolframverbindungen zu Gebote stehenden Methoden das anzuwendende Präparat, welches aus dem käuflichen, mehrmals umkrystallisirten, normalen Natriumwolframat von der Formel $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ bestand, auf seine Reinheit geprüft. Dasselbe wird zum Zweck der

¹⁾ Diese Berichte XV, 1925; vergl. auch XV, 2975.

²⁾ Compt. rend. 59, 301.

Analyse am besten durch Umschmelzen entwässert, worauf es genau nach der Formel Na_2WO_4 zusammengesetzt ist.

Die quantitative Bestimmung des Wolframs ist durch die Beständigkeit der Säure beim Glühen gegenüber der des Molybdäns wesentlich vereinfacht. Die von Berzelius empfohlene und von H. Rose auch auf das Molybdän angewandte Methode der Fällung der Säure mit Mercuronitrat wird dadurch bequem und giebt sehr gute Resultate.

Die von Scheibler¹⁾ und Gibbs²⁾ empfohlenen Zusätze von Ammoniak, resp. Quecksilberoxyd, sind ganz unnöthig, wenn man die concentrirte Auflösung des Wolfrates in der Kälte durch einen Ueberschuss von concentrirter Mercuronitratlösung unter starkem Umrühren versetzt, bis der Niederschlag sich zusammenballt; er sitzt dann wasserklar ab, ohne jedoch krystallinisch zu werden.

Berechnet 78.91 pCt. WoO_3 ; gefunden 78.71—79.01 pCt.

Auch die zuerst von Scheele angegebene Methode, das Wolframat durch Abdampfen mit Salzsäure zu zersetzen, ist sehr empfehlenswerth.

Berechnet 78.91 pCt. WoO_3 ; gefunden 78.75—78.95 pCt.

Die auf beiden Wegen erhaltenen übereinstimmenden Resultate beweisen genügend die richtige Zusammensetzung meines Präparates.

Reduktion der Wolframsäure.

Im Allgemeinen findet die Reduktion der Wolframsäure durch Zink in saurer Lösung weit schwieriger statt, als die der Molybdänsäure. Bei Anwendung von Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure erhält man lediglich blauschwarze, trübe Flüssigkeiten, welche bei der Titration mit Kaliumpermanganat keine übereinstimmenden Zahlen geben; man gelangt nur mit stärkerer Salzsäure, am besten mit der schon bei der Molybdänsäure verwendeten 27 procentigen, zum Ziel. Die Reduktionsversuche wurden sämmtlich in circa 250 ccm fassenden Kölbchen mit kleinem Kugelaufsatz und Kautschukventil ausgeführt. Versetzt man die Auflösung einer geringen Menge von Wolframat mit Salzsäure von obiger Concentration und einer genügenden Menge Zink, so wird bei äusserst heftiger Reaction die Lösung blau, dann schwarz, schwarzgrün und endlich nach circa 10 Minuten dunkel rothbraun; ein weiterer Farbenwechsel tritt nicht ein.

Diese rothe Lösung zeigt zwar im Spektralapparat kein charakteristisches Absorptionsspektrum, sondern lediglich einseitige Absorption; jedoch lässt sich mittelst des Spektroskops leicht erkennen, ob man das Ende der Reduktion erreicht hat, da alsdann das Spektrum

1) Journ. f. pract. Chem. 33, 273.

2) Americ. Chem. Journ. 1, 219.

ein rothes Band zeigt, dem mehr oder weniger Gelb und Grün beigemischt ist, während die vorhergehenden trüben Lösungen keinerlei Farbenerscheinung geben. — Titriert man nun die so charakterisirte Lösung auf die übliche Weise mit Permanganat, so erhält man Zahlen, die den für Reduktion zu Wolframdioxyd berechneten nahestehen, dieselben jedoch nie erreichen. Trägt man dieselbe jedoch nach dem Zimmermann'schen¹⁾ Verfahren in überschüssiges Permanganat ein, so erhält man genaue, auf das Dioxyd stimmende Zahlen.

Das Endprodukt der Reduktion der Wolframsäure auf nassem Wege durch Zink ist also das Dioxyd W_2O_3 . Die Lösung desselben oxydirt sich theilweise an der Luft, wesshalb man nur mit der Zimmermann'schen Methode richtige Resultate erhält.

1 ccm $KMnO_4$	=	0.000285 Sauerstoff
1 ccm Salzlösung	=	0.0127 Salz
1 ccm »	=	0.01004 W_2O_3
1 ccm Ferrosulfat	=	2.06 ccm Permanganat.

(30 g Eisendoppelsalz im Liter.)
Salzsäure enthielt 27 pCt. HCl.

Ver- suche	Salz- lösung	HCl	Zn	über- schüssiges $KMnO_4$	$FeSO_4$	$KMnO_4$	Procente Sauerstoff
1.	10	80	16	38.4	7.0	24.0	6.81
2.	5	50	11	32.8	10.0	12.2	6.92
3.	10	70	14	34.8	5.0	24.5	6.95
4.	10	80	14	28.3	2.0	24.2	6.86
5.	10	80	15	51.2	13.0	24.4	6.92
6.	5	70	13	30.6	9.0	12.1	6.86

Berechnet für W_2O_3 6.89 pCt.

Maassanalytische Methode.

Auf die im Vorhergehenden besprochene Reduktion der Wolframsäure in salzsaurer Lösung lässt sich eine maassanalytische Bestimmungsmethode derselben gründen. Die Lösung des Salzes in wenig Wasser, welche nur 0.1 g W_2O_3 enthalten darf, wird auf dem Wasserbade erwärmt und sogleich mit 70—80 ccm .27 procentiger Salzsäure

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 213, 304.

versetzt; hierzu fügt man 14—15 g Zink in Stangenform und möglichst grossen Stücken, dessen etwaiger Eisengehalt durch Titration festgestellt ist. Die anfängliche Erwärmung verhindert eine Abscheidung von Wolframsäure in fester Form; eine spätere Erwärmung der Lösung ist unnöthig. Hat dieselbe die rothe Farbe angenommen, so kühlt man das Kölbchen völlig ab und spült den Inhalt desselben rasch und vorsichtig unter Umrühren in eine Porcellanschale, in welche man überschüssiges Permanganat, Manganosulfatlösung (40 ccm) und verdünnte Schwefelsäure (70—100 ccm), jedoch sonst kein Wasser gebracht hatte. Erst nach dem Ausspülen des Kölbchens verdünnt man auf circa 1 L, lässt überschüssige Ferrosulfatlösung einfliessen und titirt mit Permanganat bis zum Eintritt der rosa Färbung. Die Methode hat den Nachtheil, dass sich nur sehr kleine Mengen Wolframsäure auf diese Weise reduciren lassen, wodurch die procentischen Fehler leicht gross werden; man kann jedoch durch Verdünnung einer grösseren Salzmenge auf bestimmtes Volum und Abziehen einer Anzahl Cubikcentimeter leicht der gestellten Bedingung genügen. Dass sich bei Einhaltung der gegebenen Vorschriften eine für maassanalytische Bestimmungen genügende Genauigkeit erzielen lässt, beweisen die erhaltenen Resultate.

1 ccm KMnO_4 = 0.000273 Sauerstoff,

1 ccm » = 0.00396 WoO_3 .

1 ccm FeSO_4 = 2.34 ccm Permanganat.

(30 g Eisendoppelsalz im Liter.)

Salzsäure wie oben.

No.	Salz	KMnO_4 über- schüssig	FeSO_4	KMnO_4	Procente WoO_3
1.	0.0863	43.0	11.0	17.26	79.2
2.	0.1027	41.7	9.0	20.64	79.6
3.	0.1177	40.1	7.0	23.72	79.8
4.	0.0987	50.2	13.0	19.78	79.3
5.	0.1042	46.5	11.0	20.76	78.9
6.	0.1229	47.6	10.0	24.20	77.9
7.	0.1236	43.1	8.0	24.38	78.1
8.	0.1267	55.6	13.0	25.18	78.7

Berechnet: 78.91 pCt. WoO_3 .