

Wir haben demnach bei der ersten Analyse 2.22 pCt. MgO weniger gefunden = 0.94 pCt. berechnet auf 42.31 pCt. als bei Analyse II; dafür wurden 0.80 pCt. MgO in dem mit Salzsäure aufschliessbaren Silicate mehr gefunden als bei Analyse II. Andererseits fanden wir im Mittel bei Analyse II 1.03 pCt. FeO weniger als bei Analyse I, was auf 42.31 pCt. berechnet 0.45 pCt. FeO ausmacht; weniger gefunden wurden 0.64 pCt. FeO bei der Analyse des durch Salzsäure aufschliessbaren Silicates der Analyse I. Daraus ergibt sich, wie schon oben bemerkt, dass die Salzsäure unregelmässig eingreift. Eine Berechnung der gelösten Menge des zweiten Silicates, wie sie Friedheim aufstellt auf Grund der Annahme, dass die Salzsäure proportionale Mengen löse, ist demnach hier ebenso unzulässig, wie eine Berechnung des nicht dem Olivin angehörenden Eisenoxyds nach der Art, dass man die Kieselsäure des ersten Silicates nach einander sättigt mit Thonerde, Magnesia und Eisenoxydul, das überschüssige Eisenoxydul aber als Oxyd, entstanden durch Verwitterung des Nickeleisens, in Rechnung bringt. Ohne eine derartige Umrechnung stellt sich das Verhältniss des Sauerstoffs der Basen zu dem der Kieselsäure im Mittel wie 1 : 0.935. Für dieses Silicat steht demnach die Formel des Olivins $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$ fest. Im zweiten Silicat ist das Verhältniss des Sauerstoffs der Basen zu dem der Kieselsäure gleich 1 : 2.061; das Verhältniss des Sauerstoffs der Thonerde zu dem der Monoxyde ist 1 : 5.110. So kommt denn dem zweiten Silicat die Formel $\text{R}''\text{SiO}_3$ zu, in welcher zum Theil 3 R''O durch Al_2O_3 vertreten ist.

53. Carl Friedheim: Neue Trennungsmethode für Vanadinsäure und Wolframsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Schwierigkeiten, welche die Trennung der Wolframsäure von der Vanadinsäure bietet, treten besonders bei der Analyse der sogenannten vanadinwolframsauren Salze hervor, die, von Gibbs¹⁾ aufgefunden, von diesem und auf meine Veranlassung später von Rosenheim²⁾ untersucht worden sind.

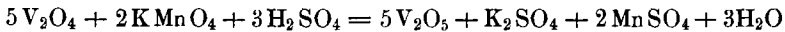
Gibbs versuchte Vanadinsäure von der Wolframsäure durch Fällen mittelst Chlorammon als vanadinsaures Ammon zu scheiden,

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 5, 378.

²⁾ Inauguraldissertation, Berlin 1888 und im Auszuge Annal. 251, 197.

Rosenheim wies die Fehlerquellen dieser Methode und anderer Verfahren: so die Bestimmung der Vanadinsäure neben Wolframsäure durch Destillation der Substanz mit Salzsäure, Auffangen des gebildeten Chlors in Jodkalium und Titration des ausgeschiedenen Jods mittelst Natriumhyposulfit, nach, und befolgte bei der Analyse seiner vanadinwolframsauren Alkalisalze, auf die directe Bestimmung beider Säuren verzichtend, folgenden Weg:

Die möglichst neutrale Lösung des Salzes wird, wie dies schon Berzelius empfohlen, durch Quecksilberoxydulnitrat und Ammoniak gefällt und durch starkes Glühen des Niederschlages über der oxydirenden Gebläseflamme das Totalgewicht der Säuren ermittelt. Eine zweite Probe der Substanz wird gelöst, mit Phosphorsäure, um durch Säuren nicht fällbare Phosphorwolframsäure zu erzeugen, versetzt, nach Zusatz von Schwefelsäure durch Kochen mit schwefliger Säure reducirt, der Ueberschuss der letzteren durch Durchleiten von Kohlensäure vertrieben und durch Titration mittelst Kaliumpermanganat die Menge des vorhandenen Vanadins bestimmt, was möglich ist, da die Richtigkeit der Zersetzung



wiederholt nachgewiesen ist.

Durch Abzug des Gewichtes der Vanadinsäure von dem Totalgewicht der Säuren erfährt man den Gehalt an Wolframsäure.

Abgesehen davon, dass diese Methode den Uebelstand der Ungenauigkeit aller Differenzbestimmungen in sich schliesst und noch dazu keinen der beiden Körper isolirt, stellte sich auch ferner bei weiteren Untersuchungen der Vanadinwolframate, über die demnächst von mir berichtet werden wird, heraus, dass ihr Werth ein höchst relativer ist: die Erkennung des Endpunktes der Reaction zwischen Permanganat und Vanadylsulfat — Uebergang von Blau durch Gelblichweiss in Röthlichgelb — ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden und hängt so von dem subjectiven Ermessen des Einzelnen ab, dass für dieselbe Substanz von verschiedenen Beobachtern bis 4 pCt. differirende Werthe erhalten werden können, besonders dann, wenn wenig Vanadin und viel Wolfram vorhanden ist.

Es schien daher höchst wünschenswerth, eine bessere, beide Säuren direct liefernde Methode aufzufinden.

Sämmtliche Versuche, die Wolframsäure wie gewöhnlich durch Eindampfen der Lösung mit einer Säure von der Vanadinsäure zu trennen, misslangen, weil stets das Hydrat der letzteren sich der ersteren beimengt und dann auf keine Weise zu entfernen ist. Bemüht man sich, dieses dadurch zu vermeiden, dass man die Vanadinsäure während des Eindampfens, sei es durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure, Oxalsäure, Weinsäure, schweflige Säure, Hydroxylamin oder

Methylalkohol reducirt, so erhält man zwar bessere, aber keineswegs befriedigende Resultate, da beim Erhitzen der trockenen Masse behufs vollständiger Abscheidung der Wolframsäure sich stets wieder ein Theil des Vanadyls zu Vanadinsäure oxydirt und diese dann bei der Wolframsäure bleibt.

Dagegen giebt die folgende Methode zuverlässige Resultate:

Die concentrirte Lösung des Salzes wird in einer geräumigen Porzellanschale auf dem siedenden Wasserbade mit einer concentrirten, möglichst neutralen Lösung von Quecksilberoxydulnitrat bis zum guten Absetzen des entstehenden Niederschlages versetzt und sodann mit überschüssigem, frisch gefälltem Quecksilberoxyd zur Neutralisation der freien Säure ungefähr 20 Minuten digerirt¹⁾. Nach dem Erkalten der Lösung wird der Niederschlag — das Gemenge der Quecksilbersalze beider Säuren mit überschüssigem Quecksilberoxyd — durch ein glattes Filter abfiltrirt, mit Wasser unter Zusatz weniger Tropfen Quecksilberoxydulnitrats ausgewaschen, was, da der Niederschlag ausgezeichnet filtrirbar ist, in kurzer Zeit vollendet ist, dann vom Filter möglichst vollständig in die zur Fällung benutzte Schale zurückgespült und der Schaleninhalt bis zur Breiconsistenz eingedampft. Nach dem Erkalten behandelt man ihn unter sorgfältigem Umrühren mit einem Ueberschuss möglichst concentrirter rauchender Chlorwasserstoffsäure und erwärmt mit dem Uhrglase bedeckt 5 Minuten auf dem siedenden Wasserbade.

Hierdurch geht alles Vanadin als Vanadylchlorid, fast alle Wolframsäure und die Hauptmenge des Quecksilbers in Lösung, da durch die in Folge der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf die Vanadinsäure entstehende Chlorentwicklung die Hauptmenge des Quecksilberchlorürs oxydirt wird. Zur erhaltenen blauen Lösung setzt man nun viel Wasser: die gelöste Wolframsäure wird fast quantitativ gefällt, Vanadin und Quecksilber bleiben in Lösung²⁾. Der auf dem Filter befindliche Rest des Niederschlages wird mittelst heisser Salzsäure, D. 1.12, hinzugelöst. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen —

¹⁾ Das Gibbs'sche Verfahren etwas verändert an Stelle des von Berzelius angegebenen.

²⁾ Diese Löslichkeit des frisch gefällten wolframsauren Quecksilberoxyduls in rauchender Chlorwasserstoffsäure wird wohl dadurch bedingt sein, dass sich die Wolframsäure der Salzsäure gegenüber als Base verhält. Die Untersuchung derartiger Lösungen ist noch nicht beendet: Kocht man frisch gefälltes Wolframsäurehydrat mit rauchender Salzsäure, so löst sich dieses ebenfalls theilweise auf und kann durch Wasser wieder gefällt werden. Man muss also bei der Analyse wolframsaurer Salze vermeiden, die einmal ausgeschiedene Säure mit viel Chlorwasserstoffsäure zusammenzubringen, wie dies vielfach geschieht, um das Durchlaufen zu vermeiden. Besser ist schwaches Ansäuern der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure.

wobei sich noch etwas Wolframsäure abscheidet — wird der Niederschlag abfiltrirt, mit ganz schwach durch Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser ausgewaschen, der in der Schale anhaftende Rest mittelst wenig Ammoniak in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht, der Tiegelinhalt auf dem Wasserbade zur Trockniss gebracht, das noch feuchte Filter — beim vorherigen Trocknen wird es leicht corrodirt — in den Tiegel gebracht, im Luftbade bei 120° getrocknet und — zuerst unter dem Abzuge zur Verjagung des Quecksilberchlorürs — bei Luftzutritt geglüht, wodurch rein gelbe Wolframsäure erhalten wird.

Aus dem Filtrat wird nach dem Erwärmen auf 80° durch andauerndes Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zum vollständigen Absetzen des Niederschlages das Quecksilber als Sulfid gefällt, die filtrirte, Vanadylchlorid enthaltende Lösung auf dem Wasserbade zur Trockniss gedampft, mit concentrirter Salpetersäure unter dem Uhrglas auf dem Wasserbade oxydirt, wieder eingedampft, die Operation mindestens zweimal wiederholt und das braune Vanadinsäurehydrat in Wasser unter Zugabe weniger Tropfen Salpetersäure gelöst.

Die Lösung wird in eine gewogene Platinschale gebracht, eingedampft, der Rest des in der Porzellanschale verbliebenen Vanadinsäurehydrats in möglichst wenig Ammoniak gelöst, zur Hauptmenge gebracht, wieder eingedampft, bei 120° im Luftbade getrocknet und dann in oxydirender Flamme unter Luftzutritt zuerst unter Vermeidung des Schmelzens erhitzt, worauf man die schliesslich geschmolzene Masse durch Umschwenken möglichst über die Tiegelwandung vertheilt. Dieselbe zeigt sich nach dem Erkalten bis auf wenige dunklere Stellen rothbraun grob krystallinisch mit der charakteristischen Structur der geschmolzenen reinen Vanadinsäure und enthält nur Spuren von Wolframsäure ($\frac{1}{10} - \frac{2}{10}$ pCt. der Gesamtmenge an WO_3). Um dieselben zu bestimmen, behandelt man nach dem Wägen den Tiegelinhalt mit verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure in mässiger Wärme, wodurch alles Vanadin als Vanadylsulfat gelöst wird. Der geringe Rest zurückbleibender Wolframsäure wird nach dem Filtriren mit ganz verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen und darauf gewogen, die Vanadinsäure eingedampft, die Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand wie oben beschrieben geglüht, wobei nun ganz homogen schmelzende Vanadinsäure erhalten wird ¹⁾.

Aus dem Filtrat der Quecksilbersalze der Säuren entfernt man durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber und bestimmt als Sulfat das Alkali, wobei man, was nicht genug zu empfehlen ist, die sauren

¹⁾ Die Vanadinsäure darf nicht in Porzellengefässen geschmolzen werden: Beim Lösen in Schwefelsäure und schwefliger Säure bleibt dann ein gelber, durch Einwirkung der Vanadinsäure auf die Glasur gebildeter, wahrscheinlich Kieselvanadinsäure enthaltender, Rückstand.

Sulfate durch Erhitzen in einem mit Ammoniak beladenen Luftstrome in normale Salze überführt, wie dies von Krüss¹⁾ angegeben worden ist.

Soll die Methode der Analyse auf Metawolframate angewendet werden, so sind dieselben durch Kochen und wiederholtes Eindampfen mit Ammoniak in gewöhnliche Wolframate überzuführen und die von überschüssigem Ammoniak befreite Lösung wird dann, wie erläutert, gefällt. Blei- und Silbersalze werden am besten mit äusserst verdünnter Chloralkalilösung, die übrigen Metall- und Erdalkalisalze durch wiederholtes Schmelzen mit Natron-Kalicarbonat zerlegt, die vereinigten alkalischen Auszüge mit Essigsäure in gelinder Wärme neutralisirt und, wie angegeben, gefällt.

Es sei besonders hervorgehoben, dass die anzuwendenden Reagenzien mit äusserster Sorgfalt zu reinigen sind. Sämmtliche fixe Rückstände aus dem Quecksilbersalz, der Chlorwasserstoff- und Salpetersäure und dem Ammoniak würden sich in der Vanadinsäure wiederfinden, in welchem Falle dieselbe schwer oder garnicht schmilzt.

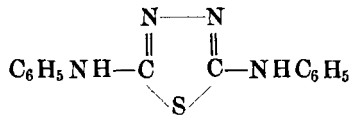
Berlin, im Februar 1890. II. chemisches Institut der Universität.

54. D. S. Hector: Derivate von Thioharnstoffen.

(II. Mittheilung.)

(Eingegangen am 11. Februar.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ habe ich die Einwirkung von einigen Oxydationsmitteln auf Phenylthioharnstoff beschrieben. Die angewandten Oxydationsmittel waren: salpetrige Säure, Eisenchlorid, alkoholische Jodlösung und Wasserstoffsperoxyd. Bei Einwirkung auf Phenylthioharnstoff gaben sie sämmtlich dasselbe Reactionsproduct, das die empirische Formel $C_{14}H_{12}N_4S$ hatte, und dessen rationelle Zusammensetzung wahrscheinlich durch folgende Formel ausgedrückt wird:



¹⁾ Diese Berichte XX, 1682.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1176.