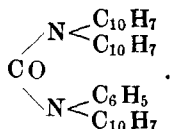


Phenyltri- β -naphthylharnstoff,

Ausgangssubstanzen: Di- β -naphthylharnstoffchlorid und Phenyl- β -naphthylamin. — Sandartige, feinkörnige, undeutliche Kryställchen. Schmelzpunkt 168°.

Bereitung eines von Carbazol abgeleiteten Harnstoffchlorids ist misslungen. Phosgen wirkte auf Carbazol auch bei hoher Temperatur nicht genügend ein.

Zürich, Universitäts-Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

472. Edgar F. Smith und Robert H. Bradbury:

Bestimmung von Molybdän- und Wolframsäure.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die für die Bestimmung dieser Säuren vorgeschlagenen Gewichtsmethoden beschränken sich fast ausschliesslich auf die Anwendung ihrer Quecksilber- und Bleiverbindungen. (Berzelius, Gibbs, Zethnow und Chatard.) Wir hielten es für wahrscheinlich, dass andere Molybdän- und Wolframverbindungen gleich vortheilhaft oder vielleicht mit noch mehr Vortheil für diesen Zweck verwendet werden könnten. Wir machten daher eine Reihe von Versuchen mit Baryum-, Calcium-, Strontium-, Blei-, Silber-, Kobalt-, Wismuth- und Cadmiumsalzen. Lösungen von bekanntem Gehalt an reinem molybdänsauren und wolframsauren Natron wurden hierzu verwandt.

1. Fällen der Säuren als Baryumsalze.

Molybdänsaurer Baryt. — Dieses Salz scheidet sich aus kalten Lösungen von molybdänsaurem Natron bei Zusatz von Chlorbaryum ab. Es löst sich ohne Rückstand in Säuren. Wenn die saure Lösung eine Zeit lang auf einer warmen Eisenplatte digerirt wird, nimmt dieselbe eine bläuliche Farbe an. Molybdänsaurer Baryt löst sich leichter in einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Ammoniak als in reinem Wasser.

Eine Bestimmung der Löslichkeit von molybdänsaurem Baryt in Wasser wurde nach der Methode von Victor Meyer ausgeführt und

ergab, dass ein Theil des Salzes in 17200 Theilen Wasser bei 23° C. löslich ist.

Um festzustellen, welche Resultate dieses Salz in quantitativer Hinsicht geben werde, wurde ein bestimmtes Volumen der molybdänsauren Natronlösung, welche 0.1144 g Molybdän enthielt, mit Wasser auf 200 ccm verdünnt und zum Sieden gebracht. Eine kochend heisse Lösung von Chlorbaryum wurde dann zugesetzt. Als der Niederschlag sich gesetzt hatte, wurde er abfiltrirt und mit heissem Wasser gründlich ausgewaschen. Das Filter wurde, getrennt von dem Niederschlage, verbrannt. Die Einäscherung des Filters ging ganz allmählich vor sich, da Glühhitze Verlust und daher falsche Resultate herbeiführt.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Molybdän	0.1124	0.1124	0.1144 g

Die Prüfung des Filtrats ergab, dass Molybdän anwesend war. Im Laufe der folgenden Bestimmungen wurde dem Niederschlag, nach längerem Kochen, Gelegenheit gegeben, sich zu setzen. Die Lösung war kalt, als sie filtrirt wurde. Zum Auswaschen diente kaltes Wasser.

	Gefunden							Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
Molybdän	0.1134	0.1132	0.1138	0.1136	0.1140	0.1141	0.1143 g	0.1144 g

Die von diesen Niederschlägen abfiltrirte Flüssigkeit enthielt, mit Ausnahme von I. und II. kein Molybdän.

Wolframsaurer Baryt. — Derselbe besteht aus einem schweren weissen Niederschlage. In der Kälte wird derselbe, allem Anschein nach, von verdünnten Säuren angegriffen, in der Wärme jedoch unter Abscheidung von gelber Wolframsäure zersetzt. Aehnlich dem molybdänsauren Baryt ist er in mit salpetersaurem Ammoniak versetztem Wasser leichter löslich als in reinem Wasser.

Bei quantitativen Bestimmungen wurde die wolframsaure Natronlösung, etwa 200 ccm, gekocht und eine verdünnte Chlorbaryumlösung zugesetzt. Der wolframsaure Baryt schlug sich schnell nieder, wurde abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen. Derselbe trennt sich, wie molybdänsaurer Baryt, leicht vom Filter. Letzteres wurde, nachdem es mit salpetersaurem Ammoniak angefeuchtet worden war, auf dem Tiegeldeckel zu Asche verbrannt.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
Wolfram	0.1389	0.1390	0.1391	0.1390	0.1396 g

Die Filtrate enthielten kein Wolfram.

2. Niederschlagen der Säuren als Strontiumsalsze.

Molybdänsaures Strontium. — Dieses Salz ist dem molybdänsauren Baryt im Aussehen ähnlich, unlöslich in Wasser und wird beim Erhitzen leicht zersetzt. Es ist daher nicht ganz geeignet für die Bestimmung von Molybdänsäure. Ein Theil molybdänsauren Strontiums ist in 9600 Theilen Wasser bei 17° C. löslich.

Folgende Resultate wurden, gerade wie beim Baryumsalz, durch Niederschlagen erhalten:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
Molybdän	0.1129	0.1144	0.1123	0.1144 g

Das Schwanken der Resultate beweist, dass dieses Verfahren unzuverlässig ist. Eine Zugabe von Alkohol zu der Lösung, in der Absicht die Unlöslichkeit des molybdänsauren Strontiums zu befördern, ergab zu hohe Resultate und der Niederschlag enthielt, ohne Zweifel, fremde Substanzen.

Dieselben ungenügenden Verhältnisse stellten sich bei Verwendung von wolframsaurem Strontium ein.

3. Niederschlagen der Säuren als Kalksalsze.

Molybdänsaurer Kalk. — Chlorcalcium bringt in einer kalten verdünnten Lösung von molybdänsaurem Natrium keinen Niederschlag hervor. Bei Zusatz von Alkohol oder beim Erhitzen der Lösung zum Sieden entsteht jedoch sofort ein weisser, körniger Niederschlag, welcher in Wasser theilweise, in Alkohol aber nicht löslich ist. Die Zugabe von $\frac{1}{3}$ Volumen Essigsäure zu der Lösung verhindert die Entstehung des Niederschlages. Molybdänsaurer Kalk ist nicht schmelzbar.

Bei den ersten Bestimmungen von Molybdänsäure als molybdänsaurer Kalk war das Verfahren dem bei dem Baryumsalz beobachteten ähnlich. Dieselben wurden häufig neben einander ausgeführt, die Lösungen gleich lange digerirt, die Niederschläge mit gleichen Wasservolumen gewaschen und die Filter auf dieselbe Weise verbrannt. Molybdän wurde stets in den Filtraten nachgewiesen und doch waren die Resultate zu hoch. Um ein vollständiges Niederschlagen herbeizuführen, wurde Chlorcalcium und $\frac{1}{3}$ Volumen Alkohol in der Kälte versuchsweise zugesetzt. Dabei fiel der Niederschlag jedoch in so feiner Vertheilung nieder, dass er nicht filtrirt werden konnte. Das folgende Verfahren gab jedoch zuletzt zuverlässige Resultate. 150 ccm der molybdänsauren Natronlösung wurden zum Sieden erhitzt und Chlorcalcium zugesetzt, wobei sich unmittelbar ein weisser Niederschlag bildete. Das Sieden wurde fortgesetzt, bis der Niederschlag körnig und die darüber befindliche Flüssigkeit klar geworden war. Das Erhitzen wurde nun unterbrochen, die Lösung abgekühlt, $\frac{1}{3}$ Vo-

lumen starken Alkohols zugesetzt und die Mischung eine zeitlang, meistens über Nacht, stehen gelassen. Der Niederschlag wurde mit verdünntem Alkohol (1:3) ausgewaschen. Bei Anwendung dieses Verfahrens erwies sich das erhaltene Filtrat als nahezu oder ganz frei von Molybdän, die hohen Resultate, welche bei dem Niederschlagen in wässriger Lösung beobachtet wurden, stellten sich jedoch wieder ein.

Beim Erhitzen des Niederschlages im Platintiegel trat eine Verminderung des Gewichts ein, welche bei fortgesetztem Erhitzen zunahm, bis sich schliesslich eine Zahl ergab, welche nahezu mit der berechneten übereinstimmte. Das Gewicht blieb constant von nun an, selbst nach längerem Erhitzen.

Eine Quantität molybdänsauren Kalks, welcher nach dem angegebenen Verfahren aus einer 0.1144 g Molybdän enthaltenden Lösung hergestellt worden war, wurde 15 Minuten lang in einem Platintiegel schwach geglüht. Derselbe wog 0.2459 g, enthielt also eine Molybdänmenge, die das geforderte Quantum bedeutend überstieg. Nachdem derselbe 15 Minuten lang bei starker Gelbgluth über einem guten Brenner erhitzt worden war, wog derselbe 0.2387 g, entsprechend 0.1145 g Molybdän. Fortgesetztes Erhitzen bei Gelbgluth für dieselbe Zeitdauer verursachte geringe oder gar keine Aenderung, da der Tiegel jetzt 0.2386 g wog. Nachdem derselbe eine Stunde lang bei Gelbgluth erhitzt worden war, ergab sich das Gewicht 0.2386 g. Folgende Resultate wurden durch 15 Minuten langes Erhitzen des gefällten molybdänsauren Kalks bei hohem Hitzegrade erhalten, worauf der Tiegel gewogen wurde:

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
Molybdän	0.1145	0.1140	0.1141	0.1140	0.1144 g

Wolframsaurer Kalk. Dieses Salz ist dem vorhergehenden in mancher Beziehung ähnlich, kann aber für quantitative Zwecke nicht verwandt werden.* Die erhaltenen Resultate variiren bedeutend und sind daher unzuverlässig.

4. Niederschlagen der Säuren als Bleisalze.

Molybdänsaures Blei. Dasselbe bildet einen weissen, körnigen Niederschlag. In feuchtem Zustande ist es in Salpetersäure und Natronlauge löslich. Nach dem Erhitzen, wobei es vorübergehend eine gelbe Farbe annimmt, wird es, allem Anscheine nach, von diesen Reagentien nicht angegriffen.

Was die Bestimmung von Molybdänsäure in dieser Form anbelangt, so können wir die Angaben Anderer¹⁾ nur bestätigen, und zwar in jeder Beziehung.

¹⁾ Zettnow, Jahresbericht 1867, S. 267. Chatard, Am. Journ. Science and Arts. Bd. I, 3. Serie, S. 416.

Wir wogen das Bleisalz in Porzellantiegeln. Die erhaltenen Resultate waren wie folgt:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
Molybdän	0.1143	0.1144	0.1137	0.1144 g

Der Niederschlag haftet hartnäckig an Glas und Kautschuk.

Wolframsaures Blei. Dasselbe bildet einen weissen, käsigen, flockigen und fein vertheilten Niederschlag. Es ist, wie das molybdänsaure Blei, in Wasser unlöslich. Wir bestätigen völlig die Angaben Chatard's in Bezug auf die Schwierigkeit, dieses Salz zu filtriren, und haben eine grosse Anzahl von Bestimmungen infolge dieser Eigenthümlichkeit eingebüsst. Die Trübung des Filtrats wird durch Zugabe von salpetersaurem Ammoniak vermindert resp. verhindert, da das Salz in diesem Reagenz absolut unlöslich ist. Selbst wenn das Ammoniaksalz in dem Verhältniss von 20 g auf 150 ccm Wasser vorhanden ist, hat es dieselbe Wirkung.

Die unten angeführten Resultate wurden durch Fällen der kochenden Lösung von wolframsaurem Natron durch essigsäures Blei, unter Zugabe von variirenden Mengen von salpetersaurem Ammoniak, erhalten:

	Wolfram gefunden	Salpetersaures Ammoniak	Wolfram vorhanden
I.	0.1397	2	0.1396 g
II.	0.1384	2	0.1396 »
III.	0.1388	3	0.1396 »
IV.	0.1396	4	0.1396 »
V.	0.1390	5	0.1396 »

Die Filtrate von II. und III. waren schwach trüb und ergaben Spuren von Wolfram bei der Prüfung.

Wahrscheinlich können die mit dieser Methode verbundenen Schwierigkeiten durch Zugabe von salpetersaurem Ammoniak, beim Fällen sowohl wie bei der Verwendung des Waschwassers, reducirt werden. Wir beobachteten jedoch, dass der Niederschlag, wenn er mit dem in dem Waschwasser enthaltenen salpetersauren Ammoniak auf dem Filter getrocknet wurde, an letzterem in einer Weise haftete, dass eine völlige Trennung unmöglich war; auch war das Filter verkohlt.

5. Niederschlagen der Säuren als Silbersalze.

Wolframsaures und molybdänsaures Silber werden bei Zugabe von salpetersaurem Silber zu Lösungen von molybdänsaurem oder wolframsaurem Natron sofort gefällt. Das wolframsaure Silber ist feiner vertheilt und schwieriger zu filtriren als das Molybdänsalz. Letzteres bildet einen weissen, käsigen Niederschlag, welcher dem Chlorsilber gleicht und in Wasser bis zu einem gewissen Grade

löslich ist. Es ist in Salpetersäure leicht löslich, ebenso in Cyankalium und Natronlauge. Beim Erhitzen nimmt es Purpurfarbe an und schmilzt bei geringem Hitzegrade zu einer klaren, gelben Flüssigkeit. Nach dem Erkalten ist das Salz noch in Cyankalium löslich. Wolframsaures Silber ist gelb, in geringem Grade in Wasser löslich, schmilzt weniger leicht und hat eine dunklere Purpurfarbe, wenn erhitzt.

Diese Salze sind für die Bestimmung der Säuren ungeeignet, da sie leicht löslich sind und sich beim Erhitzen zersetzen.

6. Niederschlagen der Säuren als Kadmiumsalze.

Molybdänsaures Kadmium. Dieses Salz ist schwer und körnig, unlöslich in Wasser, in feuchtem Zustande in Ammoniak, Säuren und Cyankalium löslich. Das Molybdänsalz ist nach dem Erhitzen in Säuren löslich und verliert an Säuregehalt, wenn es auf dem Filtrirpapier verbrannt wird.

Bei den quantitativen Versuchen wurde das Füllen mit Verwendung einer Lösung von reinem, salpetersaurem Kadmium ausgeführt. Das Volumen der molybdänsauren Natriumlösung überstieg nicht 200 ccm. Der Niederschlag wurde gekocht und sowohl heiss als auch in abgekühltem Zustande filtrirt. Er wurde mit heissem und mit kaltem Wasser gewaschen. Die Erfahrung zeigte, dass es am besten ist, das Kadmiumsalz durch einen gewogenen Gooch'schen Porzellantiegel zu filtriren. Nach dem Trocknen wurde es vorsichtig in dem Tiegel erhitzt.

	Gefunden			Vorhanden
	I.	II.	III.	IV.
Molybdän	0.1148	0.1149	0.1147	0.1143
				0.1144 g

Wolframsaures Kadmium. Dieser Niederschlag erscheint in feiner Vertheilung, erschwert aber das Filtriren nicht. Er ist, was die Löslichkeit anbetrifft, dem Molybdänsalze ähnlich, löst sich aber nach dem Erhitzen nicht in Säuren. Letztere zersetzen ihn in bedeutendem Maasse. Die Fällungen wurden in derselben Weise wie beim Molybdänsalze vorgenommen. Ein Gooch'scher Tiegel wurde zum Filtriren und Erhitzen verwandt.

	Gefunden		Vorhanden
	I.	II.	
Wolfram	0.1396	0.1391	0.1396 g

Allem Anscheine nach kann eine indirecte Bestimmung der Molybdän- und Wolframsäure gemacht werden, wenn beide in Lösung sind, indem man letztere in zwei gleiche Theile theilt. In der einen könnte man die Säuren als Kadmiumsalze fällen und wägen; in der anderen könnte man sie auf ähnliche Weise fällen, jedoch müsste man den gut ausgewaschenen Niederschlag, welcher aus molybdänsaurem und wolframsaurem Kadmium besteht, in Cyankalium lösen, die Lösung

elektrolysiren, den Kadmiumniederschlag wiegen und die entsprechenden Berechnungen ausführen. Jedoch sollte diese Methode erst einer praktischen Prüfung unterworfen werden. —

Was die Wismuthsalze anbetrifft, so stellte sich heraus, dass dieselben in Wasser unlöslich sind. Quantitative Versuche wurden mit denselben nicht angestellt. —

Molybdänsaures Kobalt bildet sich nicht in kalten verdünnten oder concentrirten Lösungen. Beim Mischen einer concentrirten Lösung von molybdänsaurem Natrium mit salpetersaurem Kobalt und nachfolgendem Kochen zeigten sich kleine Mengen eines bläulichweissen Niederschlages, welche sich beim Erkalten der Lösung wieder auflösten.

Wolframsaures Kobalt ist von violetter Farbe und bildet sich direct bei Zugabe von salpetersaurem Kobalt zu einer Lösung von wolframsaurem Natrium. Aus verdünnten Lösungen scheidet sich der Niederschlag nur sehr unvollständig ab.

Universität von Pennsylvanien, den 10. Juni 1891.

**478. Edgar F. Smith und Arthur W. Mac Cauley:
Elektrolytische Trennung des Quecksilbers von Kupfer.**

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Trennung des Quecksilbers von Kupfer auf elektrolytischem Wege ist versucht und beschrieben worden¹⁾.

Die Methode ist jedoch nicht vollständig, weil die Trennung nur dann vollkommen ist, wenn die Quantität des vorhandenen Kupfers (in Lösung) nicht 20 pCt. des Quecksilbers übersteigt. Wir haben diese Frage einer näheren Prüfung unterworfen und gefunden, dass, bei sorgfältiger Regulirung des Stromes, es nicht nur möglich ist, diese Metalle, wenn in gleichen Mengen vorhanden, vollständig zu trennen, sondern auch dann, wenn die Quantität des Kupfers der doppelten des Quecksilbers gleichkommt. Kurz, — die Trennung geht ebenso schnell und genau von statten, wie die irgend eines andern Metalles, z. B. Zink von Quecksilber. Ausserdem beeinträchtigt das Vorhandensein von Zink, Nickel oder anderer Metalle in keiner Weise die Trennung des Quecksilbers von Kupfer.

Die Verhältnisse, unter denen die Versuche gemacht und die Resultate erhalten wurden, sind in der folgenden Tabelle angegeben:

¹⁾ Smith und Frankel, Am. Chem. Journ. XI, S. 264; Frank, Inst. Journal, April 1889.