

Die geschilderte Methode ist nur für die Analyse solcher Molybdate nicht anwendbar, deren Basen Salze bilden, die selbst durch Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Jod zerlegt werden, also z. B. für diejenigen des Eisens. Sie erleichtert vielfach die bisher recht schwierige Analyse complicirt zusammengesetzter Verbindungen. In Silicomolybdaten lässt sich z. B. durch Anwendung derselben ohne Weiteres der Molybdängehalt bestimmen und in einer anderen Probe der Substanz durch Aufschliessen im Chlorwasserstoffsäurestrom Molybdän von Kieselsäure und Alkali trennen, also die beiden letztgenannten Körper ermitteln; in Phosphormolybdaten kann man in einer Probe die Menge des Molybdäns nach der geschilderten Methode, in einer anderen nach Hundeshagen (vgl. S. 2064) die Gesamtmenge der vorhandenen Säure, in einer dritten den Wassergehalt bestimmen und erfährt so in einfachster Weise die Zusammensetzung des Körpers. Eine weitere Anwendung derselben wird in der folgenden Arbeit besprochen werden.

Wissenschaftl.-Chem. Laboratorium, Berlin N. Juli 1895.

---

**423. Carl Friedheim und Hans Euler:  
Maassanalytische Bestimmung von Molybdäntrioxyd und  
Vanadinpentoxyd nebeneinander<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 8. August.)

Die gewichtsanalytische Bestimmung von Molybdän und Vanadin nebeneinander ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden: Nach Milch<sup>2)</sup> verfährt man am besten so, dass man die mit Schwefelsäure versetzte Lösung der betreffenden Verbindung behufs Reduction des Vanadinpentoxyds zu Tetroxyd mit Methylalkohol kocht, darauf das Molybdän durch Schwefelwasserstoff, zuletzt durch Kochen unter Druck ausfällt, aus der Lösung den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen vertreibt und filtrirt. Das Molybdänsulfid soll dann nach einer der in der vorigen Mittheilung erwähnten älteren Methoden zur Wägung gebracht werden<sup>3)</sup>. Das blaue, Vanadintetroxyd enthaltende Filtrat wird, falls nur Vanadin und event. Ammoniak zugegen sind, eingedampft und der Rückstand nach Oxydation mit Salpetersäure durch Glühen in Vanadinpentoxyd verwandelt und als solches gewogen. Sind dagegen feuerbeständige Basen vorhanden, so muss der

<sup>1)</sup> Vergl. H. Euler, Dissertation, Berlin 1895.

<sup>2)</sup> Dissertation, Berlin 1887.

<sup>3)</sup> Falls man es nicht vorzog, dasselbe wegen der Schwierigkeit der Bestimmung aus der Differenz zu ermitteln.

Oxydationsrückstand in Ammoniak gelöst, der Ueberschuss des letzteren entfernt und die Säure mit Mercuronitrat und Quecksilberoxyd gefällt werden<sup>1)</sup>, worauf nach Verglühen des Niederschlages das Vanadinpentoxyd gewogen und im Filtrate nach Entfernen des überschüssigen Quecksilbers mittels Schwefelwasserstoff die Basen bestimmt werden können.

Nach Liebert<sup>2)</sup> ist die Fällung durch Schwefelwasserstoff zur Herausschaffung der letzten Spuren des Molybdäns mindestens drei Mal zu wiederholen.

Mit einer Fortsetzung der Untersuchungen über Vanadinmolybdate<sup>3)</sup> beschäftigt, versuchten wir zunächst diese Methode dadurch zu vereinfachen, dass wir an Stelle des leicht störend wirkenden Methylalkohols<sup>4)</sup> Schwefeldioxyd zur Reduction benutzten, wonach eine zweimalige Fällung mittels Schwefelwasserstoffes zur Entfernung des Molybdäns ausreicht, und das Molybdänsulfid nach der in der vorigen Abhandlung beschriebenen Methode direct in Trioxyd verwandelten.

Hierbei wurden unter Anwendung einer Lösung von Ammoniumparamolybdat, die im Liter 9.372 g MoO<sub>3</sub> enthielt, und von Ammoniumvanadat mit 77.54 pCt. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> die folgenden Resultate erhalten.

I. Ohne Reduction mit Schwefeldioxyd oder Methylalkohol; einmalige Fällung mit Schwefelwasserstoff.

	Angewendet		Gefunden		Angewendet		Gefunden	
	ccm der Lösung	g MoO <sub>3</sub>	g MoO <sub>3</sub>	pCt. MoO <sub>3</sub>	g NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	g V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	pCt. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	50	0.4686	0.4659	99.42	0.6362	0.4933	0.4948	100.30
2	50	0.4686	0.4663	99.51	0.6040	0.4683	0.4694	100.20
3	50	0.4686	0.4657	99.38	0.4985	0.3865	0.3878	100.34

Es waren also bei dieser Arbeitsmethode erhebliche Mengen von Molybdän beim Vanadin geblieben.

II. Reduction mit Schwefeldioxyd; einmalige Fällung mit Schwefelwasserstoff.

	Angewendet		Gefunden		Angewendet		Gefunden	
	ccm der Lösung	g MoO <sub>3</sub>	g MoO <sub>3</sub>	pCt. MoO <sub>3</sub>	g NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	g V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	pCt. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
5	50	0.4686	0.4671	99.68	0.6056	0.4696	0.4703	100.14
6	50	0.4686	0.4666	99.58	0.5426	0.4207	0.4216	100.20

<sup>1)</sup> Vergl. Friedheim, diese Berichte 23, 353.    <sup>2)</sup> Dissert., Halle 1891.

<sup>3)</sup> Vergl. Friedheim, diese Berichte 24, 1173.

<sup>4)</sup> Man erleidet leicht beim Forttreiben desselben durch das wallende Kochen Verluste.

Der Molybdängehalt des Vanadinpentoxyds ist bei diesen Versuchsbedingungen schon geringer.

### III. Reduction mit Schwefeldioxyd; zweimalige Fällung mit Schwefelwasserstoff.

	Angewendet		Gefunden		Angewendet		Gefunden	
	ccm der Lösung	g MoO <sub>3</sub>	g MoO <sub>3</sub>	pCt. MoO <sub>3</sub>	g NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	g V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	pCt. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
6	50	0.4686	0.4678	99.83	0.7771	0.6026	0.6028	100.03
7	25	0.2343	0.2341	99.91	0.8425	0.6533	0.6530	99.95
8	50	0.4686	—	—	0.4052	0.3142	0.3145	100.10
9	50	0.4686	0.4677	99.80	0.5879	0.4558	—	—
10	75	0.7029	0.7026	99.95	0.4221	0.3273	0.3274	100.03

Dreimalige Fällung mit Schwefelwasserstoff änderte nicht diese befriedigenden Ergebnisse, aber trotz derselben ist die Arbeitsweise immer noch als äusserst mühsam und zeitraubend zu bezeichnen, aus welchem Grunde wir uns bemühten, dieselbe durch eine maassanalytische Bestimmungsmethode zu ersetzen. —

Bunsen<sup>1)</sup>, Mohr<sup>2)</sup> und Gibbs<sup>3)</sup> waren der Ansicht, dass Vanadinpentoxyd durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure quantitativ in Tetroxyd überführbar, aus der Menge des aus Kaliumjodid durch das freigewordene Chlor ausgeschiedenen Jods durch Titration mit Thiosulfat der Gehalt an Vanadin also bestimmbar sei. Czudnowicz<sup>4)</sup>, Rosenheim<sup>5)</sup> und Holverscheit<sup>6)</sup> haben aber das Irrige dieser Annahme nachgewiesen und gezeigt, dass eine vollständige Reduction unmöglich sei, dass vielmehr, je nach der Stärke der Säure und Zeitdauer des Kochens, wechselnde Mengen Chlor in Freiheit gesetzt werden.

Dagegen gelingt es nach Holverscheit<sup>7)</sup>, dadurch eine der Gleichung  $V_2O_5 = V_2O_4 + O$  entsprechende Menge Halogen zu erhalten, dass man dem Gemisch des Vanadats und der Chlorwasserstoffsäure Kaliumbromid hinzufügt. Die leichter oxydierbare Bromwasserstoffsäure bewirkt dann sofortige Reduction und macht es somit möglich, aus der Menge des ausgeschiedenen Jods den Gehalt an Vanadinpentoxyd zu berechnen<sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 86, 265.

<sup>2)</sup> Titrimethode V. Aufl. S. 315; VI. Aufl. (Classen) S. 357.

<sup>3)</sup> Proceed. Amer. Acad. 1883, 243.

<sup>4)</sup> Poggend. Annal. 120, 17.

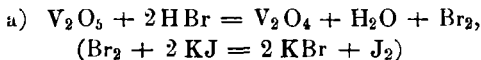
<sup>5)</sup> Dissertation, Berlin 1888. <sup>6)</sup> Dissertation, Berlin 1890. <sup>7)</sup> l. c.

<sup>8)</sup> Finkener hat bereits 1889 dieses Verhalten der Bromwasserstoffsäure bei der Ermittlung des wirksamen Sauerstoffs im Braunstein und Kaliumchlorat benutzt. Die betreffende, in analytischer Hinsicht sehr wichtige Ab-

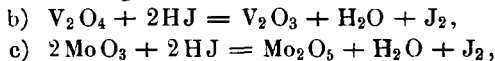
Holverseheit hat nun auch bereits erwähnt<sup>1)</sup>, dass unter gleichen Umständen Molybdäntrioxyd keine Reduction erleidet<sup>2)</sup>, dass demnach auf diesem Wege Vanadin neben Molybdän maassanalytisch bestimmbar sei, aber eine ebensolche Ermittlung des in der Lösung befindlichen Molybdäns war bislang unmöglich. Es liegt nun nichts näher, als die in der vorigen Mittheilung beschriebene Methode der Destillation mit Kaliumjodid zur Bestimmung desselben anwenden zu wollen: dies ist aber nicht ohne Weiteres angängig, denn wie im Folgenden zu zeigen ist, wird auch Vanadintetroxyd durch Jodwasserstoffsäure weiter reducirt und zwar unter Beobachtung bestimmter Bedingungen quantitativ zu Vanadintrioxyd.

Dieses Verhalten ermöglicht es, eine maassanalytische Methode zur Bestimmung von Vanadinpentoxyd und Molybdäntrioxyd nebeneinander anzuwenden, deren Princip das folgende ist: Die Substanz wird zunächst mit Kaliumbromid und Chlorwasserstoffsäure gekocht und die Menge des in der Vorlage ausgeschiedenen Jods ermittelt, sodann wird der Kolbeninhalt mit Kaliumjodid versetzt, wiederum gekocht und die hierbei frei gewordene Menge Jod bestimmt.

Da die erste Reaction im Sinne der Gleichung



die zweite aber, wie folgt, verläuft:



muss bei der Reduction von  $\text{V}_2\text{O}_4$  zu  $\text{V}_2\text{O}_3$  genau soviel Jod in der Vorlage ausgeschieden werden, wie bei derjenigen von  $\text{V}_2\text{O}_5$  zu  $\text{V}_2\text{O}_4$ : Man hat demnach nur von der bei der zweiten Titration verbrauchten Menge Thiosulfats diejenige abzuziehen, welche bei der ersten nöthig war, um den Antheil desselben zu erfahren, welcher dem Molybdängehalt der Verbindung gemäss Gleichung c) entspricht.

#### I. Verhalten des Vanadinpentoxyds gegen Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure.

Versetzt man die Lösung eines Vanadats in der Kälte mit Kaliumjodid und Schwefelsäure, so wird, wie Rosenhein<sup>3)</sup> nach

---

handlung »Zur Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs« findet sich in den Mittheilungen aus der Kgl. techn. Versuchsanstalt zu Berlin 1889, S. 159, ist aber in dem betreffenden Bande nicht im Inhaltsverzeichniss angegeben und meines Wissens nirgends referirt.

<sup>1)</sup> Beweise hierfür sind nicht erbracht.

<sup>2)</sup> Nach Smith und Oberholtzer (Zeitschr. f. anorgan. Chem. 4, 238) scheint festes  $\text{MoO}_3$  durch trockne  $\text{HBr}$  reducirt zu werden, denn sie erhielten hierbei eine Verbindung  $\text{M}_2\text{O}_3\text{Br}_4$ .

<sup>3)</sup> Dissertation Seite 17.

gewiesen hat, das Pentoxyd nicht einmal vollständig bis zum Tetroxyd reducirt, kocht man aber das Vanadat mit Kaliumjodid und starker Chlorwasserstoffsäure, so geht, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist, die Reduction fast vollständig bis zum Trioxyd.

	Angewandt		Gefunden		
	g $\text{NH}_4\text{VO}_3$ <sup>1)</sup>	g $\text{V}_2\text{O}_5$	g Jod	g $\text{V}_2\text{O}_5$	pCt. nach der Gleichung $\text{V}_2\text{O}_5 = \text{V}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ berechnet
11	0.2212	0.17054	0.4587	0.16465	96.55
12	0.3438	0.26507	0.72446	0.26011	98.13
13	0.1505	0.11603	0.30310	0.10883	93.80
14	0.2308	0.17794	0.48784	0.17516	98.44
15	0.2660	0.20508	0.56602	0.20323	99.10

In dem Kolbeninhalt war nun nach erfolgter Destillation stets überschüssige Jodwasserstoffsäure nachweisbar. Die unvollständige Reaction konnte demgemäss nicht auf Mangel an dem Reducionsmittel zurückgeführt werden, sondern musste dadurch bedingt sein, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Vanadat zunächst ein Oxyjodid <sup>2)</sup> gebildet wird, welches erst bei starker Concentration, die jedoch ohne Gefährdung des Kolbens nicht erreichbar war, durch die Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird.

Dieser Uebelstand musste sich durch Zufügen einer stärkeren Säure vermeiden lassen; hierfür Schwefelsäure anzuwenden war unstatthaft, da diese ja selbst durch Jodwasserstoffsäure zersetzt wird. Dagegen gelingt es, unter Anwendung syrupöser Phosphorsäure Resultate zu erhalten, die beweisen, dass hierbei in der That die Reaction in dem angedeuteten Sinne verläuft.

	Angewandt		Gefunden		
	g $\text{NH}_4\text{VO}_3$	g $\text{V}_2\text{O}_5$	g Jod	g $\text{V}_2\text{O}_5$	pCt. nach der Gleichung $\text{V}_2\text{O}_5 = \text{V}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ berechnet
16	0.2133	0.16445	0.45736	0.16422	99.86
17	0.1950	0.15034	0.41878	0.15037	100.02
18	0.3146	0.24255	0.67604	0.24274	100.08
19	0.3008	0.23192	0.64498	0.23159	99.86
20	0.1241	0.09568	0.26700	0.09587	100.20

<sup>1)</sup> Das Ammoniumvanadat enthielt 77.09 pCt.  $\text{V}_2\text{O}_5$  und war dadurch hergestellt worden, dass eine heiss gesättigte Lösung des Salzes mit absolutem Alkohol gefällt wurde.

<sup>2)</sup> Ditte (Compt. rend. 102, 1310) hat derartige Verbindungen dargestellt.

II. Verhalten des Vanadinpentoxyds bei aufeinanderfolgender Destillation mit Kaliumbromid und -jodid sowie Chlorwasserstoffsäure.

Aus der folgenden Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die Reduktion hierbei genau in zwei gleichen Phasen verläuft: jedesmal wird in der Vorlage dieselbe Menge Jod frei.

	Angewandt g $V_2O_5$	Gebrauchte ccm $Na_2S_2O_3$		Gefundene g $V_2O_5$	
		Nach Reduction mit KBr	Nach Reduction mit KJ	Nach I. Reduction	Nach II. Reduction
21	0.1806	40.9	41	0.1804	0.1808
22	0.1439	32.6	32.6	0.14376	0.14376
23	0.1678	38	38.15	0.1676	0.1682

Auf Grund dieser Resultate gestaltet sich die praktische Ausführung der Methode wie folgt: Die Substanz wird im Bunsen'schen Apparate (mit Glasschliff) nach den Angaben Holverscheit's durch Destillation mit rauchender Chlorwasserstoffsäure und Kaliumbromid zersetzt, das in der Vorlage ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{20}$  Thiosulfat und damit der Vanadengehalt bestimmt. Hierauf wird die abgekühlte blaue Lösung mit ca. 1 g festem Kaliumjodid und 1–2 ccm syrupöser Phosphorsäure versetzt und wieder destillirt bis die Farbe der übergehenden Joddämpfe vollständig verschwunden ist. Von den nun verbrauchten Cubikcentimetern Thiosulfat ist die Zahl der zuerst angewendeten abzuziehen, um den Gehalt an Molybdän berechnen zu können.

III. Titration eines Gemenges von Ammoniumvanadat und -molybdat.

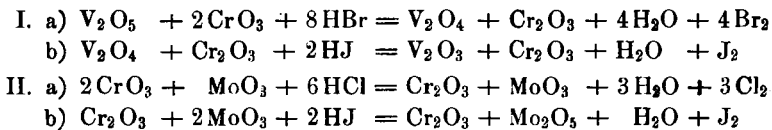
	Angewandt		Gefunden		Angewandt		Gefunden	
	$NH_4VO_3$	g $V_2O_5$	g $V_2O_5$	pCt. $V_2O_5$	$\frac{g}{7} \frac{3(NH_4)_2O,}{MoO_3} + 4aq$	g $MoO_3$	g $MoO_3$	pCt. $MoO_3$
24	0.3575	0.27563	0.27601	100.14	0.1846	0.15037	0.15005	99.79
25	0.3104	0.23932	0.23941	100.04	0.2074	0.16395	0.16379	99.90
26	0.2462	0.18982	0.19024	100.22	0.2180	0.17758	0.17729	99.84
27	0.2096	0.16160	0.16150	99.94	0.3066	0.24975	0.24962	99.95
28	0.1370	0.10562	0.10570	100.08	0.4131	0.33151	0.33607	99.87

Die vorstehend geschilderte Methode basirt auf einem bisher in der Maassanalyse noch nicht verwendeten Princip; man hat wohl versucht<sup>1)</sup>, die Halogenwasserstoffsäuren dadurch aus dem Gemenge ihrer

<sup>1)</sup> Eine Zusammenstellung der betr. Litteratur findet sich bei Friedheim und Meyer: Ueber die quantitative Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod, Zeitschr. anorgan. Chem. 1, 407.

Salze zu trennen, dass man, ausgehend von ihrer verschiedenen leichten Oxydirbarkeit, dieselben durch aufeinanderfolgende Behandlung mit verschiedenen Oxydationsmitteln succesive in Halogen überführte, dieses in Kaliumjodid auffing und titrirte z. B. aus einem Gemenge von Jodid, Bromid und Chlorid zuerst durch Arsensäure das Jod, sodann durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure das Brom in Freiheit setzte<sup>1)</sup>. Hier wird umgekehrt die verschiedene Beständigkeit der Halogenwasserstoffsäuren zur Bestimmung zweier verschieden leicht reducirbarer Metallsäuren nebeneinander benutzt.

Dieser Gedanke ist der Verallgemeinerung fähig, in welcher Beziehung nur darauf hingewiesen werden möge, dass z. B. die Bestimmung von Chromsäure und Vanadinpentoxyd bezw. Molybdäntrioxyd nebeneinander im Sinne der Gleichungen



möglich sein muss, und dass es vielleicht gelingen wird, auch höhere Oxyde basischer Natur von sehr nahe verwandten Elementen dadurch neben einander zu bestimmen, dass man sie mit verschiedenen Reducionsmitteln behandelt. Ausführliche Mittheilungen über diese Gegenstände bleiben für später vorbehalten.

Wissenschaftl.-Chem. Laboratorium, Berlin N. Juli 1895.

#### 424. A. Hantzsch und O. W. Schultze: Ueber Derivate der Benzoldiazocarbonsäuren.

(Eingegangen am 14. August.)

Abkömmlinge substituierter Benzoldiazocarbonsäuren  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}:\text{N}.\text{COR}$  entstehen aus den kürzlich von uns beschriebenen stereoisomeren Diazocyaniden  $\text{ClC}_6\text{H}_4.\text{N}:\text{N}.\text{CN}$  und  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}:\text{N}.\text{CN}$ , welche ja auch als Nitrile dieser Carbonsäuren aufgefasst werden können. Die Cyangruppe zeigt in diesem Falle, also wenn sie an Stickstoff gebunden ist, ein noch viel ausgesprocheneres Additionsvermögen, als bei den eigentlichen Säurenitrilen, in welchen sie sich am Kohlenstoff befindet. Wie schon in unserer ersten Abhandlung bemerkt, bilden die Diazocyanide ausserordentlich leicht Additions-

<sup>1)</sup> Auch andere Mittel zur Trennung von Brom- und Chlorwasserstoffsäure in angedeuteter Weise sind entgegen der Angabe Ostwald's (Wissenschaftl. Grundlagen der analyt. Chem. S. 160) längst bekannt.