

scheiden kann, so oxydirten wir zuvor die Eisensalzlösung mit Bromwasser und verjagten nachträglich das überschüssige Brom. Sollte in der Flüssigkeit durch Bildung basischer Salze eine geringe Trübung entstehen, so ist dieselbe durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure entfernbar. Die gelbe Lösung des Ferrisalzes wird mit der Palladiumchlorürlösung vereinigt und nunmehr auf ein Volumen von 150 cem verdünnt.

Die Trennung der beiden Elemente wurde auch hier in Siedehitze mit 0.5—0.75 g Hydrazinsulfat ausgeführt. Nachdem die Abscheidung des Palladiums erfolgt ist, kocht man noch 10—15 Minuten über einer nicht zu grossen Flamme und lässt auf dem Wasserbade kurze Zeit absitzen. Der Niederschlag wird warm im Röhrchen gesammelt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen und in bekannter Weise weiter behandelt.

Die Bestimmung des Eisens konnte hier nicht direct ohne eine vorangegangene Zerstörung des überschüssigen Hydrazins durch die Salpetersäurebehandlung vollzogen werden.

Die Trennung des Palladiums von Eisen liess sich ebenfalls wie die von Zink etc. mühelos und völlig genau bewerkstelligen.

I. Analyse:  $0.3660 \text{ g Pd} + 0.6182 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 0.9842 \text{ g}$ ;  $0.3664 \text{ g Pd} = 37.22 \text{ pCt. (Theorie 37.19)}$  und  $0.1770 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 17.98 \text{ pCt. (Theorie 18.08)}$ .

II. Analyse:  $0.4030 \text{ g Pd} + 0.6155 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 1.0181 \text{ g}$ ;  $0.4024 \text{ g Pd} = 39.52 \text{ pCt. (Theorie 39.58)}$  und  $0.1761 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 17.30 \text{ pCt. (Theorie 17.39)}$ .

Heidelberg, Mai 1904, Universitätslaboratorium.

### 334. P. Jannasch und W. Bettges: Ueber die Trennung des Quecksilbers von Molybdän und Wolfram durch Hydrazin und die Bestimmung der letzteren beiden Metalle.

[IV. Mittheilung.]<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 20. Mai 1904.)

#### I. Die Trennung des Quecksilbers von Molybdän.

Zu diesen Trennungen wurden Quecksilberchlorid und Molybdänsäureanhydrid angewandt.

Bei den Voruntersuchungen bezüglich des Verhaltens von Molybdänsalzen in ammoniakalischer und ätzalkalischer Lösung gegen Hydrazin machten wir zunächst die Wahrnehmung, dass hierbei besonders in ätzalkalischer Lösung beim Kochen und nach längerem Stehen

<sup>1)</sup> Siehe die Litteratur bei der voranstehenden Abhandlung Nr. III.

eine gelbbraune Fällung entsteht. Da ein solches Verhalten die Trennung genannter Elemente unmöglich macht, so musste also ein Mittel gefunden werden, welches einerseits obige Fällung des Molybdäns verhinderte, andererseits aber die Reduction des Quecksilbersalzes nicht beeinträchtigte. Dieses gelang vollkommen durch Zusatz von 2—3 g Weinsäure oder Citronensäure zu den Lösungen.

Zur Ausführung der quantitativen Trennung werden in einer tiefen Berliner Schale 0.2—0.3 g feingepulverte Molybdänsäure in wenig Wasser durch überschüssiges Ammoniak, dem einige Tropfen Natronlauge zugesetzt sind, in Lösung gebracht. Letzterer Zusatz ist deshalb von Vortheil, weil sich die sublimirte Säure in Ammoniak allein schwieriger löst.

Nachdem das überschüssige Ammoniak durch Erwärmen auf dem Wasserbade möglichst vertrieben war, erhielt die Flüssigkeit einen Zusatz von 2—3 g Wein- oder Citronen-Säure. Darauf wurde das gelöste Quecksilberchlorid ebenfalls hinzugefügt, wobei keine Trübung entstehen darf. Erfolgt eine solche, so kann man durch Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure den Niederschlag wieder in Lösung bringen, um endlich auf 100 ccm zu verdünnen.

Nach Bedecken der Schale mit einem Uhrglase wird die Flüssigkeit auf einem Asbestdrahtnetz auf ungefähr 80° erwärmt und bei dieser Temperatur die Abscheidung des Quecksilbers mittels einer warmen Lösung von 2 g Hydrazinsulfat in 30—45 ccm concentrirtem Ammoniak ausgeführt unter nachträglicher einviertelstündlicher Erhitzung und öfterem Umrühren des Niederschlages. Nachdem das Quecksilber sich in der Kälte gut abgesetzt hatte, wurde filtrirt (nach 3—4 Stunden). Zur Filtration verwandten wir ein Doppelfilter und beachteten, dass die Fällung möglichst in der Schale zurückblieb, um sie später mit Zuhülfenahme einer heissen Lösung von 1 g Hydrazinsulfat in 100 ccm Wasser und 20 ccm concentrirtem Ammoniak und Decantiren vollständig zu sammeln.

Das Filter sammt Quecksilber wird durch eine wiederholte Behandlung mit stärkster rauchender Salpetersäure, Eintrocknen u. s. f. vollständig oxydirt und das Quecksilber schliesslich als Sulfid bestimmt (siehe das Nähere hierüber in dem »Prakt. Leitf. der Gewichtsanalyse von P. Jannasch, II. Aufl. S. 194 u. f.).

Es sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, dass [das vom Quecksilberniederschlag zuerst erhaltene Filtrat gelblich gefärbt ist, was von einer besonderen Einwirkung des Hydrazinsulfats auf das Molybdän herrührt. Aus den Versuchen konnten wir ersehen, dass die Färbung der Lösung zunimmt, je mehr Hydrazinsulfat zur Trennung genommen war; sie hat aber gar keinen Einfluss auf das Re-

sultat der Analyse, da durch die Anwesenheit der organischen Säuren jegliche Fällung von Molybdän verhindert wird.

Die Fällung des Molybdäns geschah nach einer von Jannasch angegebenen Vorschrift als Molybdäntrisulfid, auf welches das in der Flüssigkeit vorhandene Hydrazin nicht störend wirkt.

Hierzu wurde alles Molybdänfiltrat auf ein Volumen von ungefähr 100 ccm eingeengt, mit 60 ccm starkem Schwefelammonium gemischt und zur vollständigen Bildung des Molybdäntrisulfides ordentlich erwärmt, bis zu einem deutlichen Farbenumschlag von Gelb in Roth, worauf man dasselbe durch vorsichtigen Zusatz von überschüssiger Salzsäure abscheidet.

Damit sich der Niederschlag gut absetzt, wird die Flüssigkeit unter zeitweiligem Umrühren noch 10 — 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt; dann wird der Niederschlag auf einem genügend grossen Filter gesammelt, mit salzsaurem, schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Ein blosses Auswaschen mit warmem Wasser erwies sich als fehlerhaft, da sich das Molybdäntrisulfid darin ein wenig auflöst.

Zur Wägung des Molybdäns werden Filter und Niederschlag möglichst von einander getrennt, und Ersteres wird für sich in einem geräumigen Porzellantiegel mit durchlochtem Deckel bei niedriger Temperatur verascht. Alsdann fügt man die Hauptmenge des Sulfides hinzu und oxydirt es durch Erhitzen im Nickelbecher<sup>1)</sup> unter Sauerstoffeinleiten zu Trioxyd. Diese Form der quantitativen Ueberführung von Sulfid in Säure ist dem früheren Verfahren, wo der Tiegel direct über der Flamme erhitzt wurde, entschieden vorzuziehen, da hierbei sehr leicht durch Verflüchtigung von Trioxyd Verluste entstehen können.

I. Analyse:  $0.2922 \text{ g HgCl}_2 + 0.2694 \text{ g MoO}_3 = 0.5616 \text{ g}$ ;  $0.2498 \text{ g HgS} = 0.2153 \text{ g Hg} = 38.34 \text{ pCt.}$  (Theorie 38.40) und  $0.2684 \text{ g MoO}_3 = 47.79 \text{ pCt.}$  (Theorie 47.97).

II. Analyse:  $0.3700 \text{ g HgCl}_2 + 0.2060 \text{ g MoO}_3 = 0.5760 \text{ g}$ ;  $0.3158 \text{ g HgS} = 0.2722 \text{ g Hg} = 47.26 \text{ pCt.}$  (Theorie 47.41) und  $0.2055 \text{ g MoO}_3 = 35.68 \text{ pCt.}$  (Theorie 35.76).

### Trennung von Quecksilber und Wolfram.

Bei der Voruntersuchung bezüglich der Einwirkung von Hydrazinsalzen auf Wolframate in ammoniakalischer und ätzalkalischer Lösung ergab sich, dass eine für die directe Trennung ähnlich nachtheilige Wirkung wie bei dem Molybdän nicht stattfand, in Folge dessen sich

<sup>1)</sup> Jannasch, Prakt. Leitf. der Gewichtsanalyse, II. Aufl., S. 37.

ein gleichzeitiger Zusatz von Wein- oder Citronen-Säure als überflüssig erwies. Wir verfahren zunächst wie folgt:

0.2—0.4 g reines Wolframsäureanhydrid wurden in einer bedeckten Tiefschale mit 20—30 ccm concentrirtem Ammoniak und etwas Wasser übergossen und bis zur vollständigen Lösung unter Umrühren nebst zeitweiligem Ersatz des verdunsteten Ammoniaks auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit (manchmal erst nach ein bis zwei Stunden) hatte sich alles gelöst. Das überschüssige Ammoniak wurde sodann durch weiteres Erwärmen vertrieben. Zu dieser Flüssigkeit fügten wir die Lösung des Quecksilberchlorids und verdünnten auf ca. 100 ccm. Wenn hierbei etwa eine Trübung der Flüssigkeit in Folge noch vorhandenen Ammoniaks eintreten sollte, so ist dieselbe durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure entfernbar.

Zur Ausführung der Trennung wurde nun die Flüssigkeit auf 70—80° erwärmt und das Quecksilber mittels 2 g Hydrazinsulfats, gelöst in 30—40 ccm Ammoniak, abgeschieden. Nach dem Erkalten und 3—4-stündigem Stehenlassen wurde das gefällte metallische Quecksilber nach der bei Molybdän genau angeführten Methode gesammelt und schliesslich als HgS gewogen.

Da das Wolfram im Filtrat nur als Ammoniumsalz vorlag, so war seine Bestimmung nach vorausgegangener Zerstörung des überschüssigen Hydrazinsulfates durch Eindampfen und Glühen zu erreichen.

Zur Zerstörung des Hydrazinsulfates bedienten wir uns der rauchenden Salpetersäure. Die vereinigten Filtrate wurden hierzu in einer Berliner Schale auf ein Volumen von ungefähr 50 ccm eingedampft, wobei sich die Flüssigkeit blau färbte, und dann höchst vorsichtig mit 10—15 ccm obiger Säure erwärmt. Unter anfangs lebhafter, später langsamer werdender Entwicklung von Stickstoff geht die Umsetzung vor sich. Die Reaction ist beendet, wenn die restirende Flüssigkeit bei erneutem Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure nicht mehr aufbraust. Mit dem Verschwinden der Blaufärbung erfolgt sogleich die Abscheidung von Wolframsäure als feiner, gelber Niederschlag. Es empfiehlt sich, die Salpetersäure anfänglich nur tropfenweise hinzuzufügen, um ein zu lebhaftes Aufbrausen zu vermeiden.

Beim Abdampfen des Gemisches ist darauf zu achten, dass die an den Wandungen der Schale haftende Wolframsäure mechanisch der Flüssigkeit wiederholt zugeführt wird, bis diese auf wenige ccm verdampft ist. Das Ganze wird nunmehr in einen vorher gewogenen Porzellantiegel quantitativ umgefüllt. Sollte sich beim Umgiessen der Flüssigkeit etwa am Boden der Schale anhaftende Wolframsäure nicht entfernen lassen, so kann solches leicht durch Auflösen in einigen Tropfen Ammoniak geschehen, worauf man eindampft, im Luftbade abraucht und schliesslich recht allmählich über der freien Flamme

bis zur Rothglut des Tiegels erhitzt. Am Ende kann man noch kurze Zeit vor dem Gebläse glühen.

Die Bestimmung des Wolframs, nach der angegebenen Methode ausgeführt, lieferte sehr gute Resultate.

Es sei erwähnt, dass das käufliche Wolframsäureanhydrid stets wasserhaltig und deshalb nicht als Anhydrid zu betrachten ist. Es enthielt durchschnittlich 1 pCt. mehr Wasser als einer Säure von der Zusammensetzung  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entspricht. Fernerhin muß man sich vergewissern, dass die zur Verwendung gelangende Wolframsäure keinen in Ammoniak unlöslichen Rückstand einschliesst.

I. Analyse:  $0.3142 \text{ g HgCl}_2 + 0.3526 \text{ g WO}_3 = 0.6668 \text{ g}$ ;  $0.2685 \text{ g HgS} = 0.2315 \text{ g Hg} = 34.71 \text{ pCt.}$  (Theorie 34.78) und  $0.3517 \text{ g WO}_3 = 52.74 \text{ pCt.}$  (Theorie 52.88).

II. Analyse:  $0.2882 \text{ g HgCl}_2 + 0.2840 \text{ g WO}_3 = 0.5722 \text{ g}$ ;  $0.2459 \text{ g HgS} = 0.2120 \text{ g Hg} = 37.05 \text{ pCt.}$  (Theorie 37.17) und  $0.2837 \text{ g WO}_3 = 49.58 \text{ pCt.}$  (Theorie 49.63).

#### Quantitative Bestimmung von Wolfram.

Da Wolframsäure in Aetzkali bedeutend besser und leichter als in Ammoniak löslich ist, arbeiteten wir bei der Trennung von Quecksilber und Wolfram ursprünglich in natronalkalischer Lösung. Hierbei gelang es nicht, das Wolfram durch Eindampfen mit Salz- oder Salpeter-Säure, Aufnehmen des bei  $120^\circ$  getrockneten Rückstandes mit verdünnter Säure etc., quantitativ zu bestimmen. Wir hatten meist einen Verlust von 2—3 pCt. Diese Beobachtungen waren die Veranlassung zur Ausarbeitung einer neuen genauen Bestimmung des Wolframs. Sie glückte uns erst nach vieler Mühe mit Hydrazinchlorid in salzsaurer Lösung.

Vorher versuchten wir, das Wolfram analog dem Molybdän als Schwefelwolfram aus Schwefelammoniumlösungen mittels Säuren quantitativ abzuschcheiden.

#### I. Versuchsreihe.

0.25—0.35 g Wolframsäure wurden in 40—50 ccm heissem Wasser unter Zusatz der nöthigen Menge Natronlauge gelöst. Hierzu fügten wir ebensoviel concentrirtes Ammoniak, erwärmten auf  $80-90^\circ$  und leiteten in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas bis zur vollständigen Sättigung ein. Während eine Molybdänlösung, so behandelt, sich rasch tiefroth färbt, nimmt die Wolframlösung hierbei nur die gelbe Farbe der Schwefelammoniumflüssigkeit an. Hieraus schlossen wir, dass die Bildung von Wolframtrisulfid noch nicht vor sich gegangen sein konnte, was angestellte Ausfällungsproben auch bestätigten. Erst nach weiterem 1—2-stündigem Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade erzielt man einen Farbenumschlag in Gelbroth. Zur Vervollständigung der Reaction liessen wir diese Flüssigkeit noch über Nacht stehen, um anderen

Tages das entstandene Trisulfid mit Salzsäure aus der heissen Lösung zu fällen, wobei dieselbe eine schön dunkelgrüne Färbung annahm, die aber nach Eintritt der sauren Reaction wieder verschwand. Ein Zusammenballen und gutes Absetzen des Niederschlages, analog wie beim Molybdän, konnte selbst durch längeres gelindes Kochen nicht erzielt werden; es besass das gefällte Trisulfid die Eigenschaft, an den Wandungen des Becherglases emporzusteigen und selbst nach längerem Stehen durch das Filter zu gehen. Die weitere Behandlung des Niederschlages erfolgt genau wie beim Molybdän, nur mit dem Unterschied, dass sich das Wolframtrisulfid bereits durch blosses Glühen an der Luft verlustlos in Trioxyd überführen lässt.

Alle von uns in der angedeuteten Richtung unternommenen Versuche lieferten aber niemals mehr als ca. 50 pCt. der Theorie.

## II. Versuchsreihe.

Eine wie vorher hergestellte Lösung von Wolframsäure wurde diesmal mit 60 ccm gelbem Schwefelammonium versetzt, solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die gelbe Färbung der Flüssigkeit in gelbroth übergegangen war, und nun durch Salzsäure gefällt, was einen dunkler als früher gefärbten Niederschlag lieferte.

Bei steigenden Schwefelammoniummengen (bis zu 150 ccm pro Analysesubstanz) erzielten wir die verschiedensten Resultate von beispielsweise 30.47, 68.42, 78.02 und einmal sogar von 85.40 pCt. der angewandten Wolframsäure.

Auf Grund dieser Beobachtung mussten wir vorläufig annehmen, dass die Bildung von Schwefelwolfram in Ammoniumsulfidlösungen keine vollkommene sei. Diesem Mangel suchten wir nun durch die folgenden Umänderungen der Versuche abzuhefen.

## III. Versuch.

In der Annahme, dass Schwefelammonium für die Bildung des Wolframsulfides nicht stark genug sei, wurde jetzt dafür Natriumsulfid zur Sulfurirung genommen.

Die Wolframsäure wurde hierzu in 3—4 g Natron auf 60—80 ccm Wasser gelöst und in diese Flüssigkeit eine Stunde in der Kälte, später noch eine gleiche Zeit unter Erwärmung Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Mit Salzsäure ausgefällt, ergab ein derartiges Product 76.58 pCt. der angewandten Wolframsäure.

## IV. Versuch.

Derselbe wurde unter Druck ausgeführt. Die natronalkalische Lösung der Wolframsäure füllten wir zusammen mit 120 ccm gelbem Schwefelammon in eine dickwandige Einschiff-Flasche und erhitzen dieselbe, fest verschlossen, 6 Stunden im Dampfbade. Dieser Sulfurirungsversuch lieferte uns 82.17 pCt.  $WO_3$ .

Das Fehlschlagen des Experimentes, wo wir bestimmt die vollständige Umwandlung des Wolframsalzes in Trisulfid erwarten durften, drängte uns die Annahme auf, dass ein Theil des gefällten Sulfides durch die über-

schüssige, freie Säure wieder gelöst werde, was nachträgliche besondere Arbeiten in der That bestätigten.

Das Wolframtrisulfid nur in der Kälte durch einen möglichst geringen Ueberschuss an Säure abzuseiden, misslang ebenfalls, ganz abgesehen von der Schwierigkeit, diese Niederschläge zu filtriren.

Wir bemerken noch, dass ausser Salzsäure auch Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure zur Abscheidung des Sulfides in Anwendung kamen, ohne aber bessere Dienste zu thun. Essigsäure war überhaupt zu schwach, das Sulfid zu fällen. Der durch sie erhaltene Niederschlag bestand zur Hauptsache nur aus Schwefel.

#### Versuche zur quantitativen Abscheidung der Wolframsäure mittels starker Mineralsäuren.

##### I. Versuchsreihe.

Etwa ein halbes Gramm Wolframsäure wurde in möglichst wenig Ammoniak oder Natronlauge gelöst und diese Lösung (10—15 ccm) unter Umrühren in eine siedende Mischung von 50 Theilen Salpetersäure und 25 Theilen Wasser gegossen. Sofort tritt die Abscheidung der Wolframsäure ein. Wir kochten dann noch 15—20 Minuten und liessen absitzen. Nach 1—2-stündigem Stehen sammelten wir den tiefgelben Niederschlag auf einem Doppelfilter und wuschen ihn mit stark verdünnter Salpetersäure aus. Darauf wurde er im Porzellantiegel verascht, 15—20 Minuten über einer gewöhnlichen Bunsen-Flamme geglüht und gewogen.

Wir bemerken, dass die Filtration des feinen gelben Niederschlages mit grosser Schwierigkeit verbunden ist, indem die Flüssigkeit anfangs sehr leicht trübe und später zu langsam durch das Filter läuft.

Die Ergebnisse dieser Versuche schwankten zwischen 64 und 80 pCt. Ausbeute.

##### II. Versuchsreihe.

Die Grundlage der folgenden Versuche war die gleiche wie bei I. Dieselben wurden in analoger Weise ausgeführt, nur ersetzten wir hier die etwas verdünnte Salpetersäure durch concentrirte und kochten schliesslich damit eine halbe Stunde. Die erzielten Resultate lagen zwischen 81 und 91 pCt.

Auch diese Versuche bewiesen uns hinreichend, dass mit Salpetersäure allein eine quantitative Abscheidung der gelben Wolframsäure  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus Wolframatens versagt, da sie sowohl in Wasser, als auch Säuren zu löslich ist. In der Literatur fanden wir über das Verhalten der gelben Wolframsäure  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gegen Lösungsmittel keine exacten Angaben.

##### III. Versuchsreihe.

Da das Wolframsäureanhydrid  $\text{WO}_3$ <sup>1)</sup> in Wasser und Säuren vollständig unlöslich ist, so lenkten wir bei diesen neuen Versuchen unsere Aufmerksamkeit auf eine möglichst vollständige Abspaltung des letzten, fester gebundenen Wassermoleküls der Wolframsäure.

<sup>1)</sup> Dammer's Handbuch der anorganischen Chemie.

Um diese zu erreichen, verwandten wir zur Abscheidung des Trioxydes ein Gemisch von zwei Theilen Salpetersäure und einem Theil Schwefelsäure. Es entstand zunächst ein weisser Niederschlag, der aber beim Kochen nach kurzer Zeit in die gelbe Modification überging.

Die Resultate fielen, entgegen unserer Erwartung, schlechter aus als bei der Fällung mit concentrirter Salpetersäure, denn 2 Versuche ergaben 81.00 und 83.52 pCt.  $WO_3$ .

Die Filtrate der nur durch Salpetersäure ausgeschiedenen Wolframsäure setzten beim Eindampfen bereits neue Mengen derselben an den Gefässwänden als feinen Beschlag ab. Diese Ausscheidung fand bei Gegenwart grösserer Mengen Schwefelsäure nicht statt; es blieb alsdann das Wolfram bis zum Schluss fast völlig in Lösung, eine Erscheinung, welche wohl mit der Bildung einer complexen Schwefelwolframsäure im Zusammenhang steht.

#### IV. Versuchsreihe,

welche bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd durchgeführt wurde.

Ungefähr 0.3 g Wolframsäure wurden mittels 2—3 g Natron in 30 ccm Wasser gelöst und mit ebenso viel Wasserstoffsperoxyd versetzt, worauf die Fällung des Wolframs heiss durch 15—20 ccm concentrirter Salpetersäure geschah. Nach kurzer Zeit schied sich auch hier die Wolframsäure als tiefgelbes Pulver ab.

Die unter gleichen Bedingungen wie früher gemachten Bestimmungen ergaben aber ebenfalls schwankende Resultate und zwar von 74.78—90.14 pCt.

Die directe quantitative Bestimmung des Wolframs mit Hydrazinchlorhydrat und Salzsäure in einfachen Wolframaten.

Durch einen Zusatz von Hydrazinsalz bei der Abscheidung der Wolframsäure aus sauren Lösungen versuchten wir, das vollkommen unlösliche Wolframsäureanhydrid zu gewinnen, was bei der alleinigen Anwesenheit starker Mineralsäuren nicht gelingt.

Da hier die Anwendung von Salpetersäure in Folge ihrer zerstörenden Wirkung auf Hydrazinsalze ausgeschlossen ist, bedienen wir uns der Salzsäure. Auch vermieden wir die Anwendung von Hydrazinsulfat, um Complicationen durch Bildung complexer Säuren zu umgehen, und verwandten statt dessen das Chlorhydrat.

Schon nach wenigen Versuchen waren die Arbeiten mit Erfolg gekrönt.

Zur Bestimmung nahmen wir gewöhnliches Natriumwolframat,  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ , welches 70.30 pCt.  $WO_3$  enthält.

In einem hinreichend grossen Jenenser Becherglase wurde ungefähr 0.5 g Natriumwolframat in 50 ccm Wasser gelöst und auf einem Asbestteller zu gelindem Kochen gebracht. Hierzu fügten wir dann eine bereit gehaltene Lösung von 2 g Hydrazinchlorhydrat in 10 ccm Wasser nebst 20 ccm concentrirter Salzsäure. Sofort entsteht ein Niederschlag, der zuerst weisslich, dann tiefgelb wird und nach eini-

gen Secunden eine zarte, citronengelbe Farbe annimmt. Bei längerem Kochen färbt er sich blattgrün. Das auf einander folgende Auftreten dieser drei Farben lässt sich am schönsten beobachten, wenn man die Fällung bei gelinder Wärme, etwa 40—50°, vornimmt und dann allmählich höher erhitzt. Der Uebergang von weiss in gelb erfolgt ziemlich bald, von gelb in grün erst nach längerer Zeit. Dieser Erscheinung liegt vielleicht die schrittweise Bildung der drei Wolframsäuren  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (weiss),  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (tiefgelb) und  $\text{WO}_3$  (citronengelb) zu Grunde.

Von Wichtigkeit ist, dass man das Hydrazinchlorhydrat gleichzeitig mit der Säure oder kurz nachher zusetzt. Giebt man das Salz vor der Salzsäure zu, so wird die Flüssigkeit schon nach einigen Secunden durch Reduction bläulich gefärbt, analog der Reaction mit Zink und Salzsäure. Diese Färbung wird durch Kochen mit Salzsäure nicht zerstört. Ihr Weiterbestehen ist also dann ein Beweis dafür, dass eine quantitative Abscheidung des Wolframs nicht stattgefunden hat.

Ist der Zusatz der Reagentien in der angegebenen Weise erfolgt, so wird die Flüssigkeit sammt Niederschlag im offenen Gefäss unter zeitweiligem Umrühren 20—25 Minuten auf einem Asbestdrahtnetz gelinde gekocht. Hierbei dampft die Flüssigkeit meist auf ihr halbes Volumen ein, was im Interesse der Genauigkeit der Bestimmung zu berücksichtigen ist.

Nachdem man den Niederschlag, der infolge von anwesendem Natriumsalz eine grüne Färbung annimmt, hat absitzen lassen, sammelt man ihn auf einem quantitativen Doppelfilter. Trotzdem gehen anfänglich geringe Mengen desselben durch, aber schon nach wenigen Secunden erhält man ein vollkommen wasserklares Filtrat. Nunmehr wird mit stark verdünnter Salpetersäure (1:10) tüchtig ausgewaschen und das Filter ohne weiteres sammt Niederschlag im Porzellantiegel feucht verascht, welche Operation sich ohne Nachtheile ausführen lässt. Zur Vorsicht kann man den erhaltenen Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure durchfeuchten und von neuem zur Gewichtsconstanz glühen.

Bezüglich des Niederschlages seien noch folgende Beobachtungen angegeben. Wie schon bemerkt, färbt sich das Wolframtrioxyd in der Flüssigkeit in Folge der Anwesenheit von Chlornatrium blattgrün. Schon nach kurzem Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure beginnt die Grünfärbung des Niederschlages heller zu werden und verschwindet gänzlich beim Glühen.

Als ein entschiedener Nebenvortheil gegen andere Bestimmungen des Wolframs ist die gute Filtrirbarkeit der bei Gegenwart von Hydrazinchlorhydrat erhaltenen Fällung besonders hervorzuheben. Diese

schöne Eigenschaft ist jedenfalls von der krystallinischen Form der durch Hydrazinsalz abgeschiedenen Wolframsäure bedingt.

Die besondere Untersuchung der bei Gegenwart von Hydrazinchlorhydrat mit Salzsäure erhaltenen Fällung zeigte, dass dieser Niederschlag frei von Hydrazinsalz, also keine Doppelverbindung von Hydrazinchlorhydrat und Wolfram war. Auch kann derselbe nicht als eine niedrigere Oxydationsstufe des Wolframs angesehen werden. Das Hydrazinsalz wirkt also nur Wasser abspaltend, indem sich hier bereits in der Flüssigkeit das in Wasser und Säuren absolut unlösliche Wolframsäureanhydrid bildet.

Die bei den Analysen erhaltenen Filtrate enthalten kein Wolfram mehr. Zum Nachweis hierfür verdampfte man sie mit rauchender Salpetersäure zur Trockne, um das Hydrazinchlorhydrat zu zerstören, nahm die Rückstände mit wenig Wasser und einigen Tropfen Natronlauge auf und prüfte mit Zink und Salzsäure<sup>1)</sup>. Eine Blaufärbung, womit sich noch Hundertstel Milligramme Wolfram nachweisen lassen, tritt aber niemals ein.

Die von uns nach dieser Vorschrift erzielten Resultate zeichnen sich gegenüber anderen Bestimmungsmethoden durch grosse Genauigkeit aus<sup>2)</sup>.

I. Analyse: 0.4918 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0.3458 g  $\text{WO}_3$  = 70.31 pCt. (Theorie 70.30).

II. Analyse: 0.6824 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0.4792 g  $\text{WO}_3$  = 70.22 pCt. (Theorie 70.30).

Heidelberg, Mai 1904, Universitätslaboratorium.

### 335. A. Michaelis und C. Eisenschmidt: Ueber das 1-*o*-Tolyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol und die 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-*Bz-o*-carbonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 26. Mai 1904.)

Ebenso wie das Phenylmethylpyrazolon durch Phosphoroxychlorid in ein 5-Chlorpyrazol übergeführt wird, gehen auch die entsprechenden Tolyipyrazolone in solche Chlorpyrazole über. Von diesen ist das *p* Tolylmethylchlorpyrazol<sup>3)</sup> bereits untersucht; die nachfolgend be-

<sup>1)</sup> cf. Gmelin-Kraut anorgan. Chem. 2, 2. Abth. S. 101.

<sup>2)</sup> Siehe weitere Erfahrungen mit der Methode: diese Berichte 37, 1984 [1904].

<sup>3)</sup> A. Michaelis und Th. Sudendorf, diese Berichte 33, 2615 [1900].