

β -Jodid (Schmp. 188^o). 0.1459 g Sbst.: 0.3055 g CO₂, 0.1061 g H₂O.

C₁₉H₃₂NJ. Ber. C 56.8, H 8.0.

Gef. » 57.1, » 8.1.

Hr. Professor Deecke hatte die Liebenswürdigkeit, die in der vorigen Abhandlung beschriebenen Aethyl-benzyl-coniniumjodide und die Isoamyl-benzyl-coniniumjodide in Bezug auf ihre Krystallform einem Vergleich zu unterziehen, und theilt mir hierüber Folgendes mit:

Isoamyl-benzyl-coniniumjodid (Schmp. 185^o). Lebhaft glänzende Nadela mit pyrimidaler Endigung und starker Lichtbrechung. Die Nadeln zeigen einen Faserbruch, der an den des Gipses erinnert. Im polarisirten Licht deutlich doppelbrechend mit gerader und schiefer Auslöschung, wobei der Auslöschungswinkel stets gering ist und etwa 6^o beträgt. Das System ist monoklin.

Isoamyl-benzyl-coniniumjodid (Schmp. 169^o). Kleine, seidenglänzende, lebhaft polarisirende Nadeln mit durchweg gerader Auslöschung. Da keine Endigung deutlich erkennbar ist, bleibt das Krystallsystem zweifelhaft, doch monoklin dürften die Nadeln nicht sein.

Aethyl-benzyl-coniniumjodid (Schmp. 208^o). Stark lichtbrechende Krystalle von sechseitigem Querschnitt, wobei eine Fläche grosstafelig entwickelt ist. Es ist eine Endfläche vorhanden, die zu der Prismenzone senkrecht steht. Auf der grossen, tafelförmigen Fläche gerade Auslöschung und kein Axenaustritt. Dünne Blättchen, sehr lebhaft polarisirend. Schiefe und gerade Auslöschung, also monoklin.

Aethyl-benzyl-coniniumjodid (Schmp. 179^o). Farblose Blätter von sechseitigem Umriss und rhombischem Habitus, wobei der stumpfe Winkel des Rhombus 112^o beträgt. Schiefe Auslöschung mit geringem Winkel, auf der grossen Fläche tritt schief eine Axe aus. Wahrscheinlich monoklin. Mässige Lichtbrechung, starke Doppelbrechung. Charakteristisch ist ferner eine eigenthümliche Runzelung der Oberfläche.

96. B. Glasmann: Ueber eine neu combinirte oxydimetrische Methode zur Bestimmung des Molybdäntrioxyds und Vanadin-pentoxyds neben einander.

(Eingegangen am 21. Januar 1905.)

In seiner klassischen Untersuchung über das Vanadin hat Roscoe¹⁾ experimentell nachgewiesen, dass die Vanadinsäure in schwefelsaurer Lösung durch Zink quantitativ zu V₂O₂ und durch Magnesium zu V₂O₃ reducirt wird; des weiteren geschieht nach Pfordten²⁾ die Bestimmung der Molybdänsäure, indem Letztere durch Zink in salzsaurer Lösung (oder in schwefelsaurer — bei maxim. 0.05 g MoO₃) zu Mo₃O₇.

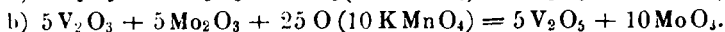
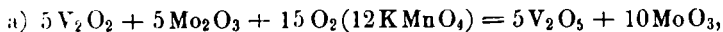
¹⁾ Ann. d. Chem. Suppl. 6, 77 [1868]. ²⁾ Diese Berichte 15, 1925 [1882].

welches momentan bei Luftzutritt in Mo_2O_3 übergeht, reducirt und die somit erhaltene Molybdänoxydlösung mit Permanganat titirt wird.

Gestützt auf diese Angaben, muss man, vorausgesetzt, dass die Molybdänsäure in salzsaurer Lösung sich dem Magnesium gegenüber analog verhält wie dem Zink gegenüber — was durch einige Beleganalysen bestätigt worden ist —, wenn man aliquote Volumina der zu untersuchenden Lösung von $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3$ je mit Zink und je mit Magnesium und Salzsäure reducirt, die folgenden Reductionsproducte erhalten:

- Mit Zn > Vanadindioxyd + Molybdänsesquioxyd,
mit Mg > Vanadintrioxyd + Molybdänsesquioxyd.

Titirt man nun die letzteren Oxyde mit Permanganat, so muss es möglich sein, unter Zugrundelegung der folgenden Gleichungen, die Vanadinsäure und Molybdänsäure neben einander zu bestimmen.



Es entsprechen hiermit nach der Gleichung a) $6\text{KMnO}_4 = 5\text{V}_2\text{O}_5$ und $6\text{KMnO}_4 = 10\text{MoO}_3$, nach Gleichung b) $4\text{KMnO}_4 = 5\text{V}_2\text{O}_5$ und $6\text{KMnO}_4 = 10\text{MoO}_3$.

Ausführung der Methode.

Zur Prüfung dieser Idee wurden aliquote Volumina titirter Lösungen beider Säuren in zwei mit einem Bunsen-Verschluss versehene Kölbchen gebracht und in einem Kölbchen die Reduction mit eisenfreiem Zink und Salzsäure, unter gelindem Erwärmen auf dem Sandbade, in dem zweiten mit eisenfreiem Magnesium und Salzsäure (spec. Gew. 1.19 [40—45 ccm]) vorgenommen. Nach 1—1½ Stunden waren beide Reductionen vollendet. Die somit in den Kölbchen beim Oeffnen derselben (Luftzufuhr) erhaltenen Lösungen von $\text{V}_2\text{O}_2 + \text{Mo}_2\text{O}_3$ resp. $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{Mo}_2\text{O}_3$ wurden je in eine 500 ccm fassende Porzellanschale gebracht, in welcher sich eine Lösung von 10 g Mangansulfat in 300 ccm luftfreiem, siedend heissem Wasser befand, die Kölbchen gut nachgespült und unter starkem Umrühren mit Permanganat ($\frac{1}{20}$ -n.) titirt.

Die Berechnung geschah in folgender Weise: Es seien z. B. bei der Titration der mit Zink reducirtcn Lösung 18.05 ccm Permanganat verwendet worden und bei der mit Magnesium reducirtcn 14.65 ccm KMnO_4 ; die Differenz beider Titrationen — 3.41 ccm ist demnach aufgegangen zur Oxydation von V_2O_2 zu V_2O_5 , und daraus folgt 1., dass $3.41 \times 3 = 10.23$ ccm Permanganat verwendet worden sind zur Oxydation, gemäss Gleichung a), von V_2O_2 zu V_2O_5 , wodurch sich der V_2O_5 -Gehalt berechnen lässt ($6\text{KMnO}_4 = 5\text{V}_2\text{O}_5$), und 2., dass zur Oxydation von Mo_2O_3 zu 2MoO_3 , gemäss Gleichung a),

18.05 — 10.23 = 7.82 ccm KMnO_4 angewendet worden sind, woraus sich der MoO_3 -Gehalt ergibt ($6\text{KMnO}_4 = 10\text{MoO}_3$). Selbstverständlich würde dieselbe Berechnung, nach Gleichung b) ausgeführt, zu denselben Resultaten führen.

Analytische Belege.

Gehalt der verwendeten Lösungen:

KMnO_4 -Lösung	$\frac{1}{20}$ -n.
1 ccm Kaliumvanadatlösung	0.01495 V_2O_5
1 » Ammoniummolybdatlösung	0.01818 MoO_3 .

Titrationstabelle I.

Reduction von V_2O_5 in Salzsäurelösung durch Zink zu V_2O_3 und Titration des Letzteren mit KMnO_4 .

No.	Angewandt		Verbraucht in ccm $\frac{1}{20}$ -n. KMnO_4	Gefunden in mg V_2O_5	Differenz in mg V_2O_5
	in ccm V_2O_5	= in mg V_2O_5			
1	10	0.1495	20.40	0.1497	+ 0.2
2	10	0.1495	20.35	0.1494	- 0.1
3	5	0.0747	10.15	0.0749	+ 0.2

Titrationstabelle II.

Reduction von V_2O_5 durch Salzsäure + Magnesium zu V_2O_3 und Titration des Letzteren mit KMnO_4 .

No.	Angewandt		Verbraucht in ccm $\frac{1}{20}$ -n. KMnO_4	Gefunden in mg V_2O_5	Differenz in mg V_2O_5
	in ccm V_2O_5	= in mg V_2O_5			
4	10	0.1495	13.60	0.1498	+ 0.3
5	10	0.1495	13.65	0.1503	+ 0.8
6	5	0.0747	7.45	0.0749	+ 0.2

Titrationstabelle III.

Reduction von MoO_3 durch Magnesium in Salzsäurelösung zu Mo_2O_3 und Titration mit KMnO_4 .

No.	Angewandt		Verbraucht in ccm $\frac{1}{20}$ -n. KMnO_4	Gefunden in mg MoO_3	Differenz in mg
	in ccm MoO_3	= in mg MoO_3			
7	10	0.1818	15.70	0.1813	- 0.5
8	10	0.1818	15.75	0.1818	0
9	5	0.0909	7.85	0.0902	- 0.7

Titrationstabelle IV.
Titration der Vanadin- und Molybdän-Säure neben einander.

No.	Angewandt				Verbraucht ccm $\frac{1}{20}$ -n. KMnO ₄ bei Titration I (Zink- Reduction)	Verbraucht ccm $\frac{1}{20}$ -n. KMnO ₄ bei Titration II (Magnes.- Reduction)	Gefunden	
	in ccm V ₂ O ₅	in mg V ₂ O ₅	in ccm MoO ₃	in mg MoO ₃			in ccm V ₂ O ₅	in mg MoO ₃
10	10	0.1495	10	0.1818	36.10	29.30	0.1497	0.1813
11	10	0.1495	10	0.1818	36.10	29.30	0.1497	0.1813
12	5	0.0747	5	0.0909	18.05	14.65	0.0748	0.0906
13	5	0.0747	5	0.0909	18.05	14.65	0.0748	0.0906
14	20	0.2990	20	0.3636	72.20	58.60	0.2994	0.3626

Berechnung der Titration 10.

36.10 - 29.30 = 6.80 ccm; $6.8 \times 3 = 20.4$ ccm KMnO₄ (zur Oxydation von V₂O₂ → V₂O₅), da $6\text{KMnO}_4 = 5\text{V}_2\text{O}_5$, so folgt, dass 20.4 ccm $\frac{1}{20}$ -n.

$$\text{KMnO}_4 = \frac{7.6 \times 20.4 \times 910}{1000 \times 948} = 0.1497 \text{ V}_2\text{O}_5.$$

36.10 - 20.4 = 15.70 ccm Permanganat (zur Oxydation von Molybdän-oxyd zu MoO₃), da $6\text{KMnO}_4 = 10\text{MoO}_3$, so folgt, dass 15.70 ccm $\frac{1}{20}$ -n.

$$\text{KMnO}_4 = \frac{7.6 \times 15.70 \times 1440}{1000 \times 948} = 0.1813 \text{ MoO}_3.$$

Ueberzeugt, dass die so rasch ausführbare und genaue Methode, welche einen weiteren experimentellen Beitrag liefert zu dem von Friedheim und seinen Schülern¹⁾ in die Maassanalyse neu eingeführten Princip: »Bestimmung zweier Metallsäuren neben einander durch ihr verschiedenes Verhalten verschiedenen Reductionsmitteln gegenüber«, in der Praxis Anwendung finden könne, habe ich sie durch diesen Aufsatz zu weiterer Prüfung empfehlen wollen.

Odessa, den 4./17. Januar 1905. Laboratorium der »Société anonyme de Produits chimiques et Huilerie«.

¹⁾ H. Euler, Dissertation, Berlin 1890; B. Glasmann, Dissertation, Bern 1904; A. Steffann, Dissertation, Zürich 1902.