Auf das Vorkommen von Blei in käuflichem sogenanntem reinem Ammoniak macht W. F. Lowe¹⁾ aufmerksam, wobei er hervorhebt, dass er dieses Metall häufig nachgewiesen und bei der Darstellung von Schwefelammonium entdeckt habe. Diese Verunreinigung soll daher kommen, dass beim Verdünnen des Ammoniaks mitunter Bleigefässe zur Verwendung kommen.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz, unter Mitwirkung von H. Weber.

Zur Bestimmung der Vanadinsäure. Die von Berzelius²⁾ zuerst angegebene Methode, nach welcher man die Vanadinsäure durch gesättigte Chlorammoniumlösung als vanadinsaures Ammon abscheidet, wird nach einem Vorschlage von A. Ditte³⁾ am besten in folgender Weise ausgeführt:

Die Lösung des vanadinsäuren Alkalis muss neutrale oder alkalische Reaction zeigen, da sich in sauren Lösungen das vanadinsäure Ammon nicht vollständig abscheidet. Saure Lösungen, welche immer mehr oder weniger gefärbt sind, versetzt man daher mit Ammoniak und erwärmt bis zur vollständigen Entfärbung. In der Kälte findet die Entfärbung nur sehr langsam statt. Nachdem die Lösung auf 30 bis 40° C. erkaltet ist, fügt man nach und nach gepulvertes Chlorammonium hinzu und sucht durch Bewegen der Flüssigkeit eine nahezu gesättigte Lösung herzustellen. Hierbei ist die Anwendung eines Glasstabs zu vermeiden, da sich das vanadinsäure Ammon an den von dem Glasstabe berührten Stellen des Gefässes fest ansetzt. Die wässrige Lösung versetzt man alsdann mit dem vier- oder fünffachen Volumen Alkohol und lässt einige Stunden stehen. Wenn die Temperatur der wässrigen Lösung bei der Sättigung mit Chlorammonium nicht über 40° C. beträgt, findet durch den Alkoholzusatz nur eine geringe Fällung dieses Salzes statt. Der abgeschiedene Niederschlag wird abfiltrirt und auf dem Filter mit Alkohol

1) Journ. of the soc. of chem. industry 11, 133.

2) Diese Zeitschrift 23, 541.

3) Comptes rendus 104, 982.

vollständig ausgewaschen, wobei fein vertheilt niedergeschlagenes Chlorammonium vollständig entfernt wird, und nur unmerkliche Mengen von vanadinsaurem Ammon gelöst werden.

Enthält die Lösung, in welcher man die Vanadinsäure zu bestimmen hat, andere, in Alkohol schwer lösliche Salze, so ist die Methode etwas abzuändern. Man sättigt die Flüssigkeit zunächst in der Weise mit Chlorammonium, dass eine kleine Menge dieses Salzes ungelöst zurückbleibt und gibt alsdann noch das vier- bis fünffache Volumen einer gesättigten Chlorammoniumlösung hinzu. Nach mehrstündigem Stehen decantirt man die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit, welche die grösste Menge der fremden Salze enthält, durch ein Filter und behandelt den Niederschlag auf's Neue mit gesättigter Chlorammoniumlösung, wobei jedoch darauf zu achten ist, dass immer etwas festes Salz ungelöst zurückbleibt. Nach 5 bis 6stündigem Stehen decantirt man wieder durch dasselbe Filter und wiederholt je nach Umständen die Operation noch einmal oder mehrmals. Zuletzt durchstösst man das Filter und bringt die an demselben noch haftenden geringen Mengen des Niederschlags durch Auswaschen mit heissem Wasser zu dem Niederschlage in das Fällungsgefäss zurück. Die jetzt von fremden Salzen freie Lösung sättigt man bei 40° C. mit Chlorammonium und verfährt, wie oben angegeben.

Das auf dem Filter gesammelte vanadinsaure Ammon wird getrocknet, der Niederschlag in einen Platintiegel gebracht, das Filter hinzugegeben und hierauf allmählich bis zur Rothgluth erhitzt. Die sich ergebende Vanadinsäure schmilzt, wird einige Zeit im Schmelzen erhalten und nach dem Erkalten gewogen.

Befürchtet man bei dieser Operation eine Reduction der Vanadinsäure, so erhitzt man den Niederschlag bis zu dunkler Rothgluth, befeuchtet denselben, unbekümmert um vorhandene Filterkohle, mit ein wenig Salpetersäure, verdampft zur Trockne und erhitzt wieder bis zur Rothgluth, wobei etwaige Filterreste leicht verbrennen.

Ist die Vanadinsäure nicht in Form von Alkalisalzen vorhanden, so muss dieselbe zuvor von den fremden Oxyden in entsprechender Weise getrennt und in ein Alkalisalz übergeführt werden.

Zur Bestimmung der Vanadinsäure in Gegenwart von Alkali- und Ammonsalzen empfiehlt A. Carnot¹⁾ die Abscheidung in Form von

¹⁾ Comptes rendus 104, 1803.

vanadinsaurem Baryt. Saure Lösungen werden zunächst mit Ammoniak möglichst genau neutralisirt und alsdann zum Kochen erhitzt, wobei die gelbe Farbe der Lösungen verschwindet. Man fällt hierauf mit Chlorbaryum und lässt den sich bildenden Niederschlag absitzen. Nachdem man sich überzeugt hat, dass die Ausfällung beendet ist und die Flüssigkeit nur schwach alkalisch reagirt, verschliesst man den Kolben und kühlt rasch ab. Der niedergeschlagene vanadinsaure Baryt wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Der Niederschlag zeigt alsdann eine gelblichweisse Farbe, und seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $2\text{BaO}, \text{V}_2\text{O}_5$.

Im Filtrate des Niederschlags lässt sich keine Spur von Vanadinsäure mehr nachweisen. Wird nach der Fällung mit Chlorbaryum das Kochen der Flüssigkeit einige Minuten lang fortgesetzt, so vermindert sich das Volumen des Niederschlags, und derselbe setzt sich zum grossen Theil fest an den Wandungen des Gefässes an.

Strontiansalze bewirken unter denselben Bedingungen in schwach ammoniakalischen und viel Chlorammonium enthaltenden Lösungen keine Fällung der Vanadinsäure, während bekanntlich Arsensäure und Phosphorsäure durch Strontiansalze unter ähnlichen Umständen gefällt werden. Dieses verschiedene Verhalten bietet daher die Möglichkeit, die Vanadinsäure von der Phosphorsäure und Arsensäure auf einfache Weise zu trennen.

Die angeführte Reaction lässt sich auch zur Trennung der Vanadinsäure von der Molybdänsäure und der Wolframsäure verwerthen, da die beiden letzteren in schwach ammoniakalischen und viel Chlorammonium enthaltenden Lösungen durch Strontiansalze beim Aufkochen als Strontianverbindungen niedergeschlagen werden. Die Fällung ist jedoch nicht ganz vollständig, und nach Carnot hat die Reaction auch deswegen geringeres Interesse, weil Molybdän- und Wolframsäure in der Natur selten neben Vanadinsäure vorkommen.

Das verschiedene Verhalten der Vanadinsäure gegen Baryt- und Strontiansalze ermöglicht auch eine Trennung von Baryt und Strontian in folgender Weise:

Man versetzt die Lösung der genannten alkalischen Erden mit Chlorammonium und übersättigt mit reinem Ammoniak, welches frei von Kohlensäure ist. Alsdann gibt man eine verdünnte Lösung von vanadinsaurem Ammon hinzu und kocht einige Minuten, wobei sich der vanadinsaure Baryt als schwerer, körniger Niederschlag abscheidet. Man

lässt unter Luftabschluss erkalten, filtrirt ab und wäscht mit kaltem Wasser aus. Im Filtrate bestimmt man den Strontian in bekannter Weise, während man zur Bestimmung des Baryts den ausgewaschenen Niederschlag in verdünnter Salzsäure löst und den Baryt als Sulfat abscheidet.

Im Anschluss an vorstehende Arbeit hat sich Carnot¹⁾ mit weiteren Verbindungen der Vanadinsäure beschäftigt, von welchen einige für die analytische Chemie von Bedeutung sind.

Kalk- und Magnesiasalze zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Strontiansalze. Dieselben geben in verdünnten Lösungen keine Fällung mit der Vanadinsäure, dagegen findet in concentrirteren und stark ammoniakalischen Lösungen eine theilweise Fällung statt. Bei der Trennung der Vanadinsäure von Phosphorsäure oder Arsensäure durch Abscheidung der beiden letzteren als Magnesium-Ammoniumsalz erscheint daher eine wiederholte Fällung geboten.

Eine Scheidung der Vanadinsäure von Thonerde oder Chromoxyd durch Fällung mit Ammoniak oder Schwefelammonium gelingt nicht, eben so wenig ist eine solche möglich bei Abscheidung der Thonerde als Phosphat aus schwach essigsaurer Lösung.

Uransalze bewirken eine vollständige Fällung der Vanadinsäure, sowohl in ammoniakalischer Lösung, als auch bei Gegenwart einer geringen Menge freier Essigsäure.

Zur Bestimmung der Vanadinsäure neutralisirt man die Lösung fast mit Ammoniak, fügt einige Gramm essigsaares Ammon, sowie eine genügende Menge salpetersaures Uranoxyd hinzu und erhitzt zum Kochen. Der entstehende gelbe Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und vom Filter getrennt, welches für sich verbrannt wird. Bei Luftzutritt geglüht, nimmt der Niederschlag eine hellgelbe Färbung an und entspricht der Formel: $2\text{UO}_3, \text{V}_2\text{O}_5$, während der bei 100°C . getrocknete Niederschlag die folgende Zusammensetzung zeigt: $2\text{UO}_3, (\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Nach dieser Methode gelingt nicht nur die Trennung der Vanadinsäure von den Alkalien und den alkalischen Erden, sondern auch von manchen Metallen, wie dem Mangan, dem Zink und dem Kupfer. Dagegen werden bei der Fällung der Vanadinsäure mit Uransalzen sowohl Phosphorsäure und Arsensäure, als auch Molybdänsäure und Wolframsäure mit niedergeschlagen.

¹⁾ Comptes rendus **104**, 1850.

Die Trennung der Vanadinsäure vom Eisen ist weniger schwierig wie von der Thonerde und dem Chromoxyd. Dieselbe gelingt durch Fällung des Eisenoxyds mit Ammoniak, oder essigsauerm Ammoniak, oder auch mit Schwefelammonium, doch muss die Abscheidung mehrmals wiederholt werden.

Manganoxydul bildet mit der Vanadinsäure eine unlösliche Verbindung, welche sich vortheilhaft zur Bestimmung der Vanadinsäure benutzen lässt.

Man versetzt die Lösung der Vanadinsäure in einem Kolben mit Chlorammonium und Ammoniak in geringem Ueberschuss und erhitzt zum Kochen. Alsdann fügt man eine gleichfalls mit Chlorammonium versetzte Lösung von Manganchlorür oder schwefelsauerm Manganoxydul hinzu und erhält die Flüssigkeit 2 bis 3 Minuten lang im Sieden. Die Flüssigkeit, welche noch einen schwachen Geruch nach Ammoniak zeigen muss, wird durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser abgekühlt und dieser nun verstopft. Nach dem Absitzen filtrirt man den Niederschlag ab und wäscht mit kaltem Wasser aus. Der Niederschlag ist von bräunlichgelber Farbe; es dürfen sich in demselben keine braunen Partien zeigen, da diese auf eine Oxydation der ammoniakalischen Manganoxydullösung durch Luftwirkung hindeuten würden. Nach dem Trocknen nimmt der Niederschlag eine hellbraune und nach dem Glühen eine röthlichbraune Farbe an; seine Zusammensetzung entspricht alsdann der Formel: $2\text{MnO}, \text{V}_2\text{O}_5$.

Die eben angeführte Methode gestattet zwar keine Trennung der Vanadinsäure von der Phosphorsäure, Arsensäure und Wolframsäure, sie ermöglicht dagegen eine genaue Scheidung von der Molybdänsäure, da die letztere vollständig in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst bleibt, namentlich dann, wenn das Kochen nicht zu lange fortgesetzt wird. Zur Bestimmung der Molybdänsäure fällt man in dem Filtrate von dem vanadinsauern Manganoxydul zunächst das überschüssige Mangan mit Schwefelammonium und scheidet hierauf das Schwefelmolybdän durch Salzsäure ab.

Ueber die Vanadate der Erdalkalien hat O. Manasse¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht und bei der Analyse dieser Salze die folgenden Methoden benutzt.

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Berlin 1886; Liebig's Annalen d. Chemie **240**, 23.

Die Barytsalze wurden mit dem drei- bis vierfachen Gewicht von kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Natron-Kali geschmolzen, die Schmelze wurde mit heissem Wasser behandelt und der ungelöste kohlen-saure Baryt abfiltrirt. Der letztere war stets unrein und enthielt im Durchschnitt noch 1,5 % Vanadinsäure; auch durch eine Wiederholung der Schmelze konnte der kohlen-saure Baryt nicht vollständig von Vana-dinsäure befreit werden. Der unreine kohlen-saure Baryt wurde daher in Salzsäure gelöst und der Baryt durch Schwefelsäure als Sulfat wieder abgeschieden; letzteres erwies sich bei der Prüfung als frei von Vana-dinsäure. Eine Reihe von Bestimmungen wurde auch durch Aufschliessen mit saurem schwefelsaurem Kali ausgeführt. Die Substanz wurde mit der fünf- bis sechsfachen Menge von saurem schwefelsaurem Kali ge-schmolzen, längere Zeit über einer kleinen Flamme stehen gelassen und die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser und etwas Schwefelsäure aus dem Tiegel gespült. Das hierbei sich ergebende Baryumsulfat ging zwar ausserordentlich leicht durch das Filter, war jedoch in vielen Fällen ziemlich rein, da der Gehalt an Vanadinsäure nur 0,3 bis 0,5 % betrug. Gab sich nach dem Glühen des schwefelsauren Baryts durch Befeuchten desselben mit Säure die Gegenwart von Vanadinsäure zu erkennen, so wurde der schwefelsaure Baryt in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung in Wasser eingetragen. Bei dieser Behandlung wurde der Barytniederschlag zwar vollkommen frei von Vanadinsäure erhalten, die Operation erforderte jedoch längere Zeit, da sich der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erst nach 1 bis 2 Tagen vollständig absetzte.

Die in Wasser schwer löslichen Strontiumvanadate wurden gleich-falls durch Schmelzen mit kohlen-saurem Alkali zerlegt. Da der er-haltene kohlen-saure Strontian noch Vanadinsäure enthielt, wurde der-selbe in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit kohlen-saurem Ammon oder kohlen-saurem Kali gefällt. Der so sich ergebende kohlen-saure Strontian war frei von Vanadinsäure. Weniger zu empfehlen ist die Abscheidung des Strontiums als Sulfat, da in Folge des nöthigen Zusatzes von Alkohol das Filtrat nicht gut zur Bestimmung der Vanadinsäure auf titrimetrischem Wege mit Permanganat zu ver-wenden ist.

Gute Resultate ergab auch das Kochen der gepulverten Salze mit einer concentrirten Lösung von kohlen-saurem Kali im Ueberschuss. Der kohlen-saure Strontian wurde alsdann weiter behandelt wie eben angegeben.

Zur Bestimmung der Vanadinsäure brauchten die Filtrate des kohlensauren Strontians nur vereinigt, mit Schwefelsäure übersättigt, reducirt und mit Permanganatlösung titirt zu werden.

Die in warmem Wasser leicht löslichen Doppelsalze, wie die verschiedenen Strontium-Kaliumvanadate, wurden einfach durch Uebergiessen mit heissem Wasser in Lösung übergeführt und die Vanadinsäure mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Das vanadinsaure Bleioxyd wurde auf dem Filter in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen eingedampft, verdünnt, das schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt und die Vanadinsäure in dem Filtrate titrimetrisch bestimmt.

Es ist rathsam, das vanadinsaure Bleioxyd aus warmer Lösung zu fällen und die Flüssigkeit sodann stark umzurühren. Es ballt sich dann der Niederschlag in wenigen Minuten vollständig zusammen, während die überstehende Flüssigkeit wasserhell wird. Das vanadinsaure Bleioxyd lässt sich sofort sehr gut filtriren und mit kaltem Wasser auswaschen. Bleibt dagegen diese Fällung längere Zeit stehen, so wird sie allmählich hellgelb, pulverförmig und geht leicht durch das Filter.

In dem Filtrate des vanadinsauren Bleioxyds wurden nach Ausfällung des Bleis mit Schwefelwasserstoff Strontium und Kalium bestimmt; hierbei ergaben sich bei dem schwefelsauren Kali noch Spuren von Vanadinsäure.

Bei der Bestimmung der Vanadinsäure in den Calciumsalzen konnte die wässrige Lösung derselben einfach mit Schwefelsäure übersättigt und die Vanadinsäure direct bestimmt werden.

Letzteres Verfahren wurde auch bei der Analyse der Magnesiumsalze angewendet. Die sauren Magnesiumvanadate sind nicht leicht in kaltem Wasser löslich, doch genügt ein Zusatz von wenigen Tropfen Schwefelsäure, um eine sofortige Lösung zu erzielen.

Die Bestimmung der Vanadinsäure bewirkte Manasse, wie bereits erwähnt, auf titrimetrischem Wege mit Permanganatlösung. Diese Methode beruht auf der Reduction der sauren Lösung vanadinsaurer Salze durch schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff zu Vanadintetroxyd und darauf folgender Oxydation des Tetroxyds durch Permanganatlösung zu Vanadinsäure.

Die ersten Angaben über diese Reduction wurden von C. Czudnowicz¹⁾ gemacht; später haben H. E. Roscoe²⁾ und C. Rammelsberg³⁾ sich eingehend mit demselben Gegenstand beschäftigt.

Zur Prüfung dieser Methode löste der Verfasser eine gewogene Menge Vanadinsäure in Kalilauge auf und verdünnte die Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure auf ein bestimmtes Volumen. Es wurden Proben von je 150 cc dieser Lösung, welche etwa 0,4 g Vanadinsäure enthielten, heiss mit möglichst starker, wässriger schwefeliger Säure oder mit concentrirtem Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss versetzt. Hier trat sofort die Reduction ein, indem die Flüssigkeit die blaue Farbe des Tetroxyds annahm. In Folge der starken Schwefelabscheidung in der mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung war die Reaction bei Anwendung von Schwefelwasserstoff weniger schön sichtbar, als bei der Reduction mit schwefeliger Säure.

Die Lösungen wurden hierauf andauernd gekocht, bis der Geruch nach schwefeliger Säure vollständig verschwunden war, beziehungsweise bis die mit Schwefelwasserstoff reducirte Probe auf Bleipapier keine Reaction mehr zeigte. Nach dem Verjagen der Gase wurde mit warmem Wasser auf 700 bis 800 cc verdünnt und sofort mit einer Permanganatlösung titrirt, von welcher 1 cc ungefähr 0,0015 g Sauerstoff entsprach. Bei der Titration verschwand die blaue Farbe der Lösung allmählich, dieselbe wurde fast farblos und nahm zuletzt eine bleibend röthliche Färbung an. Die Rothfärbung verschwand in der mit Schwefelwasserstoff reducirten Probe nach wenigen Secunden mehrmals wieder, und es bedurfte eines wiederholten Zusatzes von Permanganatlösung, bis die Endreaction erreicht war. Nach der Reduction mit schwefeliger Säure trat dieser Fall fast nie ein.

Die letzten Spuren von schwefeliger Säure lassen sich nur sehr schwer durch blosses Kochen aus der Flüssigkeit entfernen und beeinflussen bei der Titration das Resultat in fehlerhafter Weise. Es wurden daher stets etwas zu hohe Werthe gefunden; im Durchschnitt von fünf Versuchen ergaben sich, bezogen auf die angewandte Vanadinsäure, 100,18 %.

1) Diese Zeitschrift 3, 379.

2) Researches on Vanadium 1879. — Liebig's Annalen d. Chemie, Suppl. 7, 70.

3) Ber. d. Berl. Acad. der Wiss. 1880.

Wurde nach dem Wegkochen der schwefligen Säure noch wenige Minuten ein starker Strom von trockner Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet, so ergaben sich eben so gute Resultate wie nach dem Schwefelwasserstoffverfahren. Im Durchschnitt wurden 99,9 % der angewandten Vanadinsäure gefunden. Der Verfasser gibt jedoch der Behandlung mit schwefliger Säure den Vorzug, da die Farbenreaction viel deutlicher sichtbar ist als in der mit Schwefelwasserstoff reducirten Lösung, welche stets etwas suspendirten Schwefel enthält.

Bei längerem Durchleiten von Kohlensäure durch die mit schwefliger Säure behandelte und gekochte Lösung konnte eine merkliche Oxydation des Vanadintetroxyds wahrgenommen werden, welche durch die in der Kohlensäure enthaltene Luft veranlasst wurde.

Arthur Rosenheim¹⁾ hat in einer Arbeit über die Vanadinwolframsäure Mittheilungen über die Bestimmung der Vanadinsäure und die Trennung von Vanadinsäure und Wolframsäure gemacht.

Wolcott Gibbs²⁾ benutzte bei der Analyse der vanadinwolframsauren Salze zur Trennung der Vanadinsäure und Wolframsäure das von Berzelius zuerst angewandte Verfahren, nach welchem die Vanadinsäure nach dem Zersetzen des vanadinwolframsauren Salzes durch anhaltendes Kochen mit Ammoniak, Kali- oder Natronlauge mittelst concentrirter Chlorammoniumlösung in Form von vanadinsaurem Ammon abgeschieden wird.

Rosenheim kam bei der Prüfung dieser Methode zu folgenden Ergebnissen:

Vanadinsäure wird aus sehr concentrirten Lösungen vanadinsaurer Salze durch Chlorammonium gefällt; geringe Mengen bleiben jedoch, wie bereits Roscoe angegeben hat, in Lösung. Bei etwa 0,2 g angewandter Vanadinsäure ergab sich ein Verlust von ungefähr 0,3 %.

Wolframsäure wird aus stark concentrirten Lösungen wolframsaurer Salze nicht nennenswerth durch Chlorammonium gefällt.

Das aus Gemischen wolframsaurer und vanadinsaurer Salze durch Chlorammonium gefällte vanadinsäure Ammon schliesst geringe Mengen von Ammoniumwolframat ein; in der Lösung bleiben grössere Mengen von Vanadinsäure zurück, und die daraus abgeschiedene Wolframsäure

¹⁾ Inaugural-Dissertation. Berlin 1888. — Liebig's Annalen d. Chemie **251**, 197.

²⁾ Diese Zeitschrift **23**, 543.

wird beim Wegglühen des Chlorammoniums in eine schwarze, schwer veränderliche Wolframstickstoffverbindung übergeführt.

Die Trennung von Vanadinsäure und Wolframsäure durch Chlorammonium ist also für genaue quantitative Bestimmungen, zumal für die Analyse vanadinwolframsaurer Salze, in welchen stets neben grossen Mengen von Wolframsäure geringe Mengen von Vanadinsäure enthalten sind, nicht anwendbar.

Gibbs¹⁾ hat sich zur Bestimmung der Vanadinsäure neben Wolframsäure einer Methode bedient, welche darauf beruht, dass Vanadinsäure sowohl frei wie in ihren Verbindungen beim Kochen mit concentrirter Salzsäure Chlor entwickelt und dabei selbst reducirt wird. Das freie Chlor wird in üblicher Weise bestimmt.

Auf diese Methode hat zuerst F. Mohr²⁾ hingewiesen, und vermuthlich nimmt Gibbs nach den Angaben von Mohr an, dass die Vanadinsäure durch Salzsäure nach folgender Gleichung reducirt wird:

Rosenheim suchte zunächst festzustellen, ob sich die Reaction in der That nach der angeführten Gleichung vollzieht, indem er die Einwirkung concentrirter Salzsäure auf einige reine Vanadate und auf reine Vanadinsäure studirte.

Aus den Ergebnissen seiner Versuche geht hervor, dass Vanadinsäure durch concentrirte Salzsäure niemals zu V_2O_4 oder einem seiner Derivate reducirt wird, dass mithin eine Titrimethode, welche auf der oben angeführten Gleichung beruht, falsche Resultate ergeben muss. Wahrscheinlich entstehen einige der zahlreichen Oxyde oder ihrer Chlor-derivate, welche zwischen V_2O_5 und V_2O_4 liegen. Die Resultate der zahlreichen Versuche berechtigen jedoch nicht dazu, eine bestimmte Gleichung aufzustellen, und wird daher die Methode von dem Verfasser für quantitative Bestimmungen verworfen.

Versuche, eine Bestimmungsmethode der Vanadinsäure auf das Verhalten derselben zu Jodkalium in schwach saurer Lösung zu gründen, hatten keinen besseren Erfolg.

Die bereits erwähnte Titrationsmethode mit Permanganatlösung ist auch zur Bestimmung der Vanadinsäure neben Wolframsäure anwendbar.

1) Diese Zeitschrift **23**, 543.

2) Dessen Lehrbuch der Titrimethode, 5. Aufl., S. 314.

Nach dem Vorschlage von Gibbs¹⁾ wird die Lösung der Salze zunächst mit einer Mischung von Schwefelsäure und Phosphorsäure stark angesäuert, um durch Säuren nicht fällbare Phosphorwolframsäure zu erzeugen, alsdann mit schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff reducirt und schliesslich mit Permanganat titirt.

Der Verfasser gelangte bei der Prüfung dieser Methode zu folgenden Resultaten:

Sind vanadinsaure und wolframsaure Salze gleichzeitig vorhanden, so erfolgt die Reduction der Vanadinsäure langsamer als bei reinen Vanadinsäurelösungen. Die hellblaue Vanadylfarbe wird durch die violett-graue der etwas reducirten Phosphorwolframsäure verdeckt. Auch sind die Farbentübergänge bei der Titration verändert und ist die Erkennung der Permanganatfärbung erschwert.

Zur Beseitigung dieser Uebelstände rath der Verfasser die Lösung des vanadinwolframsauren Salzes möglichst zu verdünnen; je verdünnter dieselbe ist, um so reiner bleibt die Farbe bei der Reduction. Bei der Titration ist der Kolben auf eine weisse Unterlage zu stellen. Es gibt sich dann die Endreaction durch einen deutlichen rothen Schein zu erkennen, der bei auffallendem Licht am Rande der Lösung sichtbar wird. Bei dem Eintreten dieser Erscheinung liest man den Stand der Titerflüssigkeit ab und überzeugt sich durch weiteres Zufügen von 1 bis 2 Tropfen, dass die Reaction sicher beendet ist. Es ist endlich rathsam, eine möglichst verdünnte Permanganatlösung zu verwenden; der Verfasser benutzte eine Lösung, von welcher 1 cc etwa 0,008 g Vanadinsäure entsprach.

Unter Beobachtung der angeführten Vorsichtsmaassregeln ergaben sich sehr genaue Resultate, die meist zwischen 100,05 % und 100,18 % schwankten. Auch bei der Analyse vanadinwolframsaurer Salze ist die Methode ausnahmslos, im Gegensatz zu den Angaben von Gibbs, mit gutem Erfolg von Rosenheim in Anwendung gebracht worden.

Den Ergebnissen vorstehender Untersuchungen gemäss verfuhr der Verfasser bei der Analyse der vanadinwolframsauren Salze in folgender Weise:

Die Bestimmung der Vanadinsäure erfolgte unter Anwendung der zuletzt erwähnten Methode. Die sehr verdünnte Lösung des Salzes wurde mit Phosphorsäure und Schwefelsäure stark angesäuert, die Vana-

¹⁾ Diese Zeitschrift **23**, 544.

dinsäure mit schwefliger Säure reducirt, der Ueberschuss der letzteren durch Kochen im Kohlensäurestrom entfernt und alsdann durch Titration mit Permanganatlösung unter Beobachtung der angeführten Vorsichtsmaassregeln die Menge der Vanadinsäure festgestellt.

Die Bestimmung der Wolframsäure bewirkte der Verfasser auf indirectem Wege, indem er die Summe von Vanadinsäure und Wolframsäure bestimmte und die letztere aus der Differenz berechnete.

Die Vanadinsäure und Wolframsäure wurden aus der möglichst neutralen, mässig verdünnten Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt und die Flüssigkeit hierauf mit einigen Tropfen Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und mit einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgewaschen. Aus dem Filtrate wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff oder durch blossen Zusatz von Salzsäure das überschüssige Quecksilber abgeschieden und der Niederschlag abfiltrirt. Die beiden Quecksilberniederschläge wurden getrocknet und nach möglichst sorgfältigem Verbrennen der Filter in einem Porzellantiegel erst schwach, dann sehr stark geglüht und gewogen. Vor den Controlwägungen glühte man den Niederschlag abermals in einer Atmosphäre von salpetersaurem Ammon, um etwa entstandenes Vanadyl zu oxydiren. Es wurden beide Niederschläge zusammen geglüht, weil sich gezeigt hatte, dass bei der ersten Fällung die Säuren nicht vollständig abgeschieden werden, und dass meist ein Theil derselben erst mit dem Quecksilbersulfür, beziehungsweise dem Quecksilberchlorür, ausfällt.

Bisweilen konnte auch im Filtrate der zweiten Quecksilberfällung noch etwas Vanadinsäure nachgewiesen werden; dieselbe wurde alsdann durch Titration mit Permanganatlösung bestimmt.

In der beschriebenen Weise verfuhr der Verfasser bei der Analyse der verschiedenen Alkalisalze und der Barytsalze der Vanadinwolframsäure.¹⁾ Vanadinwolframsaures Silberoxyd wurde zur Vanadinsäurebestimmung mit kohlensaurem Natronkali geschmolzen und in der Wasserlösung der Schmelze die Titration der Vanadinsäure in üblicher Weise vorgenommen. Zur Bestimmung der Summe beider Säuren wurde das Salz in eine

¹⁾ Zur Barytbestimmung wurde zu der siedenden Lösung der Salze eine Lösung von schwefelsaurem Kali gefügt, um den Baryt als schwefelsauren Baryt zu fällen. Ein Zusatz von Schwefelsäure würde Wolframsäureabscheidung herbeiführen.

kochende Lösung von salpetersaurem Natron eingetragen, mit welchem sich dasselbe in salpetersaures Silberoxyd und vanadinwolframsaures Natron umsetzt. Darauf wurde das Silber durch eine berechnete Menge Chlornatriumlösung gefällt und im Filtrat die Summe beider Säuren in der oben beschriebenen Weise bestimmt.

C. Friedheim¹⁾ hält die Bestimmung der Vanadinsäure neben Wolframsäure nach der Titrimethode mit Permanganatlösung für unsicher, da das Erkennen der Endreaction mit zu grossen Schwierigkeiten verbunden ist. Derselbe empfiehlt daher die folgende Methode, nach welcher die beiden Säuren direct bestimmt werden.

Zu der concentrirten Lösung des vanadinwolframsauren Alkalis fügt man in einer geräumigen Porzellanschale auf dem siedenden Wasserbade eine concentrirte, möglichst neutrale Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bis zum guten Absetzen des entstehenden Niederschlages und digerirt sodann mit überschüssigem, frisch gefälltem Quecksilberoxyd zur Neutralisation der freien Säure ungefähr 20 Minuten lang.²⁾ 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 salpetersauren Quecksilberoxyduls ausgewaschen, was, da der Niederschlag ausgezeichnet filtrirbar, 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 in Chlorid übergeführt wird. Zur erhaltenen blauen Lösung setzt man nun viel Wasser, wodurch die gelöste Wolframsäure fast quantitativ gefällt

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **23**, 353; vom Verfasser eingesandt.

2) Das Gibbs'sche Verfahren etwas abgeändert an Stelle des von Berzelius angegebenen.

wird, während Vanadin und Quecksilber in Lösung bleiben.¹⁾ Der auf dem Filter befindliche Rest des Niederschlages wird mit heisser Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht gelöst und die Lösung ebenfalls in die Schale gebracht. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen, 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 Ammoniaks in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht, der Tiegelinhalt auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, das noch feuchte Filter — beim vorherigen Trocknen wird es leicht corrodirt — in den Tiegel gegeben, im Luftbade bei 120° C. getrocknet und unter dem Abzuge bei Luftzutritt gegläht, wodurch rein gelbe Wolframsäure erhalten wird.

Aus dem Filtrat wird nach dem Erwärmen auf 80° C. 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 Trockne verdampft, mit concentrirter Salpetersäure, unter Bedecken mit einem Uhrglase, 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° C. 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

1) 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 hat der Verfasser 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.

rothbraun, grobkristallinisch, mit der charakteristischen Structur der geschmolzenen reinen Vanadinsäure und enthält nur Spuren von Wolframsäure ($\frac{1}{10}$ — $\frac{2}{10}$ % der Gesamtmenge an WO_3). Um dieselben zu bestimmen, behandelt man den Tiegelinhalt nach dem Wägen 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⁾

In der von den Quecksilbersalzen der Säuren abfiltrirten Lösung können die vorhandenen fixen Alkalien in einfacher Weise bestimmt werden. Man entfernt das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff und bestimmt das Alkali als Sulfat, wobei man, was nicht genug zu empfehlen ist, die sauren Sulfate durch Erhitzen in einem mit Ammoniak beladenen Luftstrome in normale Salze überführt, wie dies von G. Krüss²⁾ angegeben worden ist.

Soll die Methode der Analyse auf metawolframsaure Salze angewandt werden, so sind dieselben durch Kochen und wiederholtes Eindampfen mit Ammoniak in gewöhnliche wolframsaure Salze überzuführen; die von überschüssigem Ammoniak befreite Lösung wird alsdann, wie erläutert, gefällt. Blei- und Silbersalze werden am besten mit äusserst verdünnter Chlornatriumlösung, die übrigen Metall- und Erdalkalisalze durch wiederholtes Schmelzen mit Natrium-Kaliumcarbonat zerlegt, die vereinigten alkalischen Auszüge mit Essigsäure in gelinder Wärme neutralisirt und, wie angegeben, gefällt.

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

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

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 20, 1682.

G. Krüss und K. Ohnmais¹⁾ brachten dieses von Friedheim angegebene Verfahren bei der Analyse der verschiedenen Sulfosalze des Vanadins zur Anwendung und erzielten, sowohl bei der Bestimmung der Vanadinsäure als auch der fixen Alkalien, sehr günstige Resultate.

Zum Nachweis und zur Bestimmung des Vanadins in Gesteinen und Erzen benutzt L. L'Hôte²⁾ die Flüchtigkeit des Vanadinoxchlorids.

Man bringt das innige Gemenge von 4 Theilen der Substanz mit 1 Theil Kohle in eine Röhre und erhitzt dieselbe in einem geeigneten Ofen auf 250° C., während man einen Strom von trockenem Chlorgas hindurch leitet. Bei arsenhaltigen Mineralien muss das Gemenge zuvor bis zur Rothgluth erhitzt werden, nachdem man dasselbe, wenn nöthig, mit Oel zu einem Teige geformt hat. Die das Gemenge enthaltende Röhre ist mit zwei Mohr'schen Kugelhöfen verbunden, welche destillirtes Wasser enthalten. Da das Vanadinoxchlorid mit Wasser Vanadinsäure bildet, so gibt sich das Vorhandensein von Vanadinsäure durch eine röthliche Färbung in dem ersten Rohre zu erkennen. Sind nur sehr geringe Mengen von Vanadin vorhanden, so zeigt die Flüssigkeit der ersten Kugelhöhle keine Färbung. Zum Nachweis des Vanadins ist dann der sich bildende Anflug in verdünnter Salzsäure zu lösen, die Lösung zu verdampfen und der Rückstand mit einem Tropfen farblosen Schwefelammoniums³⁾ zu prüfen. Die Gegenwart von Vanadin gibt sich durch die charakteristische Purpurfärbung zu erkennen.

Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Vanadin reducirt L'Hôte die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit reinem Zink und titirt hierauf mit einer sehr verdünnten Permanganatlösung. Den Wirkungswerth der letzteren stellt man in der gleichen Weise mit Hülfe einer verdünnten Vanadinsäurelösung von bekanntem Gehalte fest. Bei der Titration mit der sehr verdünnten Permanganatlösung müssen besondere Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden; man muss mit erwärmten Flüssigkeiten arbeiten und sich eines besonders reinen destillirten Wassers bedienen. Dasselbe ist zu diesem Zweck nochmals über einigen Krystallen von Kaliumpermanganat zu destilliren und sorgfältig vor Staub geschützt aufzubewahren.

¹⁾ Liebig's Annalen d. Chemie **263**, 39.

²⁾ Comptes rendus **104**, 990.

³⁾ Zur Bereitung von farblosem Schwefelammonium bringt man Späne von reinem Silber in kleine, ganz mit Schwefelammonium gefüllte Fläschchen.

Ist das Vanadin in etwas grösserer Menge vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit in der ersten Kugelhöhre blaugrün. Die Flüssigkeit wird alsdann mit Ammoniak versetzt und ergibt nach dem Verdampfen zur Trockne und Glühen des Rückstandes reine Vanadinsäure.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **P. Dobriner**.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Weitere Reactionen der drei isomeren Amidobenzoësäuren führt Oechsner de Coninck¹⁾ an.

Reagens	A m i d o - B e n z o ë s ä u r e		
	Ortho-	Meta-	Para-
Salpetrig-saures Kali	Beim Erhitzen der Säure mit einem geringen Ueberschuss des reinen Salzes bildet sich eine gefärbte Masse, die sich mit granat-rother Farbe in alkoholhaltigem Wasser löst.	Unter denselben Umständen liefern beide Säuren gefärbte Massen, die sich in verdünntem Alkohol mit rother Farbe lösen. Im durchscheinenden Lichte, ist das Aussehen der Lösung gleich derjenigen einer wässerigen, concentrirten Chromsäurelösung.	
Salpetersaures Ammon	Erhitzt man unter Anwendung eines geringen Ueberschusses des reinen krystallisirten Salzes allmählich bis zum Schmelzen, so bilden sich zwei Schichten, von denen die untere roth, die obere violett erscheint. Wendet man dagegen eine geringere Menge des Salzes an, so erhält man bald eine tief rothe, bald eine braune Färbung. Lässt man nun einen Augenblick erkalten und fügt etwas Wasser hinzu, so wird die Lösung farblos, nimmt aber beim Erwärmen ihre frühere Farbe wieder an.		
Salpetersaures Uran	Erhitzt man vorsichtig mit dem Salze, so beobachtet man: Ein hellrothes Sublimat. Alkoholhaltiges Wasser färbt sich gelblich. Ein braunes Sublimat. Alkoholhaltiges Wasser wird rothbraun gefärbt. Ein orangefarbenes Sublimat. Alkoholhaltiges Wasser färbt sich tief gelb. Erhitzt man dagegen stärker mit einem Ueberschuss des Reagens, so wird die Reaction sehr lebhaft. Die Masse schmilzt, wird glühend und es erfolgt eine Explosion, die sehr leichte und poröse Partikel von graugrünlichem Aussehen aus dem Erhitzungsgefässe herausschleudert. Glüht man diese Theile in einem Platingefäss, so bleibt als Rückstand grünes Uranoxyd.		

1) Comptes rendus 114, 1275; vergl. auch diese Zeitschrift 31, 569.