Die Anwendung von Silber bei der Bestimmung von Molybdän, Vanadin, Selen und Tellur.

Von

CLAUDE C. PERKINS.¹

In einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium wurde eine Methode zur gravimetrischen Bestimmung von freiem Jod mit Hilfe von besonders hergestelltem elektrolytischem Silber² und die Anwendbarkeit derselben Methode zur Bestimmung von gebundenem Jod und anderen Halogenen, sowie zur Bestimmung solcher Oxydationsmittel,³ welche aus Jodkalium das Jod quantitativ in Freiheit setzen, beschrieben. Der Gegenstand der vorliegenden Untersuchung war die Anwendbarkeit derselben Methode für die Bestimmung einiger seltener Elemente und das Studium der Reaktion ihrer Oxide auf Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Silber.

Um die Einwirkung eines löslichen Molybdates auf gebundenes Jod bei Gegenwart von Silber zu studieren, wurde durch Lösen einer abgewogenen Menge von Ammoniummolybdat eine dem Gehalt nach bestimmte Lösung hergestellt. Der Prozentgehalt an Molybdäntrioxyd im verwendeten Ammoniummolybdat wurde durch Schmelzen mit einer gewogenen Menge von Natriumwolframat, dessen Wolframsäuregehalt bestimmt worden, um sich von der Abwesenheit von Kohlendioxyd zu überzeugen, bestimmt. Das Ammoniak wurde fortgejagt und der Gehalt an Molybdäntrioxyd durch die Gewichtszunahme des Natriumwolframats ermittelt.⁴ Bestimmte Mengen dieser Lösung wurden zu einem Überschufs von Kaliumjodid gegeben, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit dem elektrolytisch hergestellten Silber in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Aus der Gewichtszunahme des Silbers wurde der Gehalt an Molybdäntrioxyd berechnet, indem angenommen wurde, daß ein Molekül des Molybdäntrioxyds ein Atom Jod in Freiheit setzt. Die Resultate

¹ Ins Deutsche übertragen von FRANZ KOHN-Berlin.

² *Am. Journ. Sci. (Sill.)* 28 (1909), 33.

³ *Am. Journ. Sci. (Sill.)* 29 (1910), 338.

⁴ GOOCH u. NORTON, *Am. Journ. Sci. (Sill.)* 6 (1896), 168.

sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Diese Resultate weisen darauf hin, daß die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich geht:

Tabelle 1.

Angew. Ag g	Angew. MoO ₃ g	Gef. J ₂ g	Ber. MoO ₃ g	Versuchs- fehler, g
2.0002	0.2127	0.1869	0.2120	−0.0007
2.0006	0.2127	0.1874	0.2126	−0.0001
2.0012	0.2127	0.1870	0.2121	−0.0006
2.0048	0.2127	0.1876	0.2128	+0.0001
2.0000	0.2540	0.2242	0.2543	+0.0003
2.0004	0.2909	0.2571	0.2916	+0.0007

Um die Einwirkung eines löslichen Vanadats auf Kaliumjodid zu studieren, wurde in ganz analoger Weise wie beim Molybdän vorgegangen. Das Ammoniumvanadat wurde, um den Gehalt an Vanadinpentoxyd festzustellen, mit Natriumwolframat geschmolzen. Eine bekannte Menge des Vanadats wurde mit Kaliumjodid, Chlorwasserstoffsäure und dem Silber geschüttelt und die Resultate unter Zugrundelegung der Annahme, daß ein Molekül des Vanadinpentoxyds zwei Atome Jod in Freiheit setzt, berechnet. Die Resultate der Tabelle 2 würden darauf hinweisen, daß die Reaktion sich gemäß der folgenden Gleichung vollzieht:

Tabelle 2.

Angew. Ag g	Angew. V ₂ O ₅ g	Gef. g	Ber. V ₂ O ₅ g	Versuchs- fehler, g
2.0012	0.1946	0.2699	0.1939	−0.0007
2.0012	0.2051	0.2856	0.2051	±0 0000
2.0024	0.1964	0.2746	0.1972	+0.0008
2.0024	0.2362	0.3295	0.2367	+0 0005
2.0062	0.2953	0.4106	0.2949	−0.0004
2.0062	0.2681	0.3729	0.2679	−0.0002
2.0527	0.5770	0.8038	0.5774	+0.0004
2.0006	0.2035	0.2829	0.2032	−0.0003

Bei Selen und Tellur wurde gefunden, daß die Reduktion bis zur Bildung der freien Elemente geht, so daß in dem Gewicht des

Rückstandes von Silber und Jodsilber das des angewandten Selen oder Tellur mit eingeschlossen ist. Die erhaltenen Resultate zeigen, daß die Reaktionen zwischen Selendioxyd und Kaliumjodid und zwischen Tellurdioxyd und Kaliumjodid sich nach den folgenden Gleichungen vollziehen:

Das verwendete Selen wurde sorgfältig durch zweimalige Kristallisation aus salpetersaurer Lösung als Selendioxyd und wiederholtes Sublimieren bei Gegenwart von Mangandioxyd gereinigt. Bestimmte Mengen einer dem Gehalt nach bekannten Lösung von Selendioxyd wurden zu einem Überschufs von Kaliumjodid in saurer Lösung hinzugefügt und mit einer gewogenen Menge Silber in der Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Gewichtszunahme stellt das Gewicht des freigemachten Jods plus dem des angewandten Selen dar. Die Resultate der Tabelle 3 sind unter der Annahme berechnet, daß ein Molekül Selendioxyd vier Atome Jod in Freiheit setzt, woraus sich das Gewicht des angewandten Selen zu 13.49% von der Gewichtszunahme ergibt.

Tabelle 3.

Angew. Ag g	Angew. Se g	Gewichtszunahme g	Ber. Se g	Versuchsfehler g
2.0133	0.0050	0.0365	0.0049	−0.0001
2.0133	0.0075	0.0529	0.0071	−0.0004
2.5639	0.0126	0.0894	0.0121	−0.0005
2.5639	0.0428	0.3178	0.0429	+0.0001
3.0018	0.0504	0.3799	0.0501	−0.0003

Zur Bestimmung des Tellurs wurde das Dioxyd aus dem basischen Nitrat durch Erhitzen, um die Salpetersäure zu vertreiben, hergestellt und das zurückbleibende Tellurdioxyd bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Bestimmte Mengen einer Lösung dieses Tellurdioxyds von bekanntem Gehalt wurden zu einem Überschufs einer Lösung von Kaliumjodid gegeben, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und das Ganze mit einer gewogenen Menge des Silbers in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Gewichtszunahme setzt sich aus dem Gewicht des freigewordenen Jods plus dem des angewandten Tellurs zusammen. Die in Tabelle 4 wiedergegebenen Resultate sind unter der Annahme berechnet, daß ein Molekül

Tellurdioxyd vier Atome Jod in Freiheit setzt. Daraus ergibt sich, daß 20.07 % der Gewichtszunahme das Gewicht des Tellurs ausmachen.

Tabelle 4.

Te = 127.5.

Angew. Ag g	Angew. Te g	Gewichtszunahme g	Ber. Te g	Versuchsfehler g
2.0152	0.0330	0.1654	0.0332	+0.0002
2.0152	0.0990	0.4931	0.0989	—0.0001
2.0815	0.0528	0.2635	0.0529	+0.0001
2.0815	0.0660	0.3294	0.0661	+0.0001
2.0815	0.0990	0.4948	0.0993	+0.0003
2.1693	0.1650	0.8240	0.1654	+0.0004
3.0126	0.1650	0.8258	0.1657	+0.0007
3.0126	0.0660	0.3302	0.0663	+0.0003

Die Ergebnisse zeigen, daß Molybdän, Vanadin, Selen und Tellur gewichtsanalytisch in der Weise bestimmt werden können, daß man die Eigenschaft ihrer Oxyde, Jod aus Jodkalium in saurer Lösung freizumachen, benutzt und das in Freiheit gesetzte Jod durch besonders hergestelltes Silber bindet.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Mai 1910.