

Mit Bestimmtheit kann man jedoch nie voraussagen, ob die Titration gute Resultate liefern wird. So hat sich ergeben, dass verschiedene mehrwertige Anionen, wie Ferrocyan, Pyrophosphat u. dergl., mit einer unzureichenden Menge an Silbernitrat Salze geben, in denen noch ein Teil des Alkalis anwesend ist. In diesen Fällen ist die bei der Titration verbrauchte Menge von Silbernitrat zu gering, obgleich das entstandene schwer lösliche Salz sich mit mehr Silbernitrat in das normale Silber-salz umsetzt. Weiter ergibt sich aus den Resultaten, dass die Halogenide auch bis zu sehr grosser Verdünnung (10 mg im Liter) noch genau durch Leitfähigkeitstitation bestimmt werden können. In ammoniakalischer Lösung lässt sich Jodid neben viel Chlorid und wenig Bromid titrieren.

Bei der Titrierung von Cyanid mit Silbernitrat bildet sich zuerst das komplexe  $\text{Ag}(\text{CN})_2$ -Ion. Die Leitfähigkeit nimmt bis zu diesem Punkt ab. Bei fortgesetztem Zusatz von Reagens nimmt die Leitfähigkeit zu, indem sich das Silbercyanid bildet. Bei Anwesenheit von Chlorid wird letzteres bei derselben Titration mitbestimmt.

Chromat, Oxalat, Citrat, Tartrat, Succinat und Salicylat können mit Silbernitrat titriert werden.

Utrecht, Pharmazeutisches Laboratorium der Universität.

---

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

---

### II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

**Nachweis und Bestimmung des Vanadins.** Zum Nachweis geringer Mengen Vanadin in Wasser eignet sich nach einer Mitteilung von Victor L. Meaurio<sup>1)</sup> eine 0,2% ige, wässrige, nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade filtrierte Lösung von Diphenylamin auch bei Gegenwart von  $\text{HNO}_3$  und Ferrisalzen. Fehlen Eisensalze und  $\text{HNO}_3$ , so erhält man nach Zusatz von 1 ccm konz.  $\text{HCl}$  und 1 ccm des Reagenses zu einigen ccm der zu prüfenden Flüssigkeit nach dem Umschütteln eine beständige violette Färbung. Die Reaktion ist bei Mengen von 0,005 mg Ammoniumvanadat in 2 ccm Flüssigkeit noch deutlich erkennbar, sie tritt bei Spuren von V innerhalb 10 Minuten ein und wird durch die gewöhnlich im Wasser vorhandenen Mengen von Nitraten, Titanaten und Ferrisalzen nicht gestört. Sind grössere

---

<sup>1)</sup> Ann. Chim. anal. appl. **23**, 47 (1918); durch Chem. Zentrbl. **89**, II, 311 (1918).

Mengen von  $\text{HNO}_3$  zugegen, so setzt man nach Zugabe eines Tropfens Phenolphthalein 30%ige  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung zu bis zur alkalischen Reaktion, versetzt mit 1 *ccm* gesättigter Oxalsäurelösung und prüft dann, wie vorher angegeben. Die störende Wirkung grösserer Mengen von Ferri-salzen wird durch Zugabe von  $\text{HCl}$  bis zur Gelbfärbung und darauf folgende Entfärbung mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vor Ausführung der Prüfung verhindert. Durch Ausschütteln mit 1 *ccm* Chloroform oder Benzin lässt sich eine weitere Identifizierung erreichen, da diese bei Anwesenheit von V farblos bleiben, durch  $\text{HNO}_3$  dagegen gelb gefärbt werden. Die Reaktion soll empfindlicher sein als die mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  eintretende und den Nachweis von 0,002% V in einem *ccm* gestatten.

C. R. M. C. Cabe<sup>1)</sup> gibt folgende Arbeitsweise für die Bestimmung des V im Eisen nach der kolorimetrischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Methode an:

1. Bestimmung des V bei Abwesenheit von Cr. Je 2 g Vanadiumstahl und vanadinfreien Stahl löst man durch Erwärmen mit 40 *ccm* verd.  $\text{HNO}_3$  (spez. Gew. 1,2), gibt 0,1 g  $\text{KMnO}_4$  zu, lässt 2 Minuten einwirken, reduziert ausgeschiedenes Manganhyperoxyd und überschüssiges  $\text{KMnO}_4$  mit verd.  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ -Lösung und treibt das  $\text{SO}_2$  durch Erhitzen aus. Nach dem Abkühlen füllt man die beiden Lösungen in Kolorimetergläser, bringt auf gleiches Volum, setzt je 1 *ccm* 3%iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu und mischt. Durch Zugabe einer Vanadinlösung von bekanntem Gehalt bringt man die V-freie Lösung auf dieselbe Farbentiefe wie die zu bestimmende Lösung. Die als Grundlage dienende V-Lösung wird hergestellt durch Lösen von 0,2 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  in 30 *ccm*  $\text{HNO}_3$  (spez. Gew. 1,2) unter Erwärmen und Verdünnen, bis 1 *ccm* 0,0002 g V entspricht.

2. Bestimmung bei Anwesenheit von Cr: Man wägt wieder, wie unter 1. angegeben, je 2 g ein, versetzt die chromfreie Probe mit so viel  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , dass der Gehalt der Cr-haltigen Probe erreicht wird, löst durch Erhitzen mit 80 *ccm*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3), setzt noch 25 *ccm* konz.  $\text{HNO}_3$  zu und erhitzt noch 10 Minuten. Im übrigen wird wie oben kolorimetrisch geprüft.

In einer späteren Mitteilung<sup>2)</sup> wendet derselbe Verf. sich gegen den Vorwurf, dass die erzeugten Färbungen unähnlich und deshalb nicht miteinander vergleichbar seien. Er führt die aufgetretenen Schwierigkeiten auf unvollständige Oxydation der Kohlenstoffverbindungen und ungenügendes Austreiben des  $\text{SO}_2$  nach der Reduktion des  $\text{KMnO}_4$  zurück. Nach der Zugabe des letzteren soll 4 Minuten stark erhitzt werden; nach der Reduktion mit einer zur Klärung der Lösung hinreichenden Menge verd.  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ -Lösung ist das  $\text{SO}_2$  durch Erhitzen vollkommen auszutreiben. Dann sollen nach dem Kühlen die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Färbungen von sehr zufriedenstellender Vergleichbarkeit sein.

<sup>1)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. 5, 736 (1913); durch Chem. Zentrbl. 84, II, 1519 (1913). — <sup>2)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. 6, 960 (1914).

Mitteilungen über den Nachweis geringer Vanadinmengen neben viel Titan macht G. Fenner<sup>1)</sup>. Nach dem Verf. bleibt beim Aufschluss durch Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , bezw.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{KNO}_3$  oder einer Mischung der beiden letzteren das V, wenn es in geringer Menge (unter 0,5%) vorhanden ist, meist vollständig in dem Fe-Niederschlag zurück. Auch die basischen Fällungen erlauben keine quantitative Trennung von Ti und V. Er nimmt deshalb den Nachweis des V bei Gegenwart von Ti mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  vor und unterdrückt die störende gelbe Färbung der Pertitansäure durch Zugabe von HF oder  $\text{NH}_4\text{F}$ -Lösung, welche die Titanfärbung aufheben. Auf dieser Eigenschaft der HF und der Fluoride baut sich auch die von G. Steiger<sup>2)</sup> ausgearbeitete, von H. E. Merwin<sup>3)</sup> verbesserte Methode zur Fluorbestimmung auf. Verf. empfiehlt folgende Arbeitsweise: Ton, Bauxit wird mit  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  geschmolzen, Silikate werden vorher mit HF und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeraucht. Die Schmelze löst man in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$ , filtriert nötigenfalls und versetzt mit Perhydrol bis zum Auftreten deutlicher Ti-Reaktion unter Vermeidung eines starken Überschusses. Dann wird HF oder  $\text{NH}_4\text{F}$ -Lösung zugegeben, bis die gelbe Ti-Färbung verschwindet, wonach sich die Anwesenheit des V durch die bekannte, rotbraune Färbung kund gibt, welche durch HF oder Fluoride nicht beeinflusst wird. Eisenfärbung wird, wie üblich, durch einen Zusatz von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  entfernt. Bei kolorimetrischen Bestimmungen ist für Gleichheit aller Zusätze bei der Mineral- und Vergleichslösung Sorge zu tragen.

Ein äusserst empfindliches Reagens auf  $\text{V}_2\text{O}_5$  ist nach W. A. Turner<sup>4)</sup> eine 6%ige Cupferronlösung, welche die Anwesenheit von 0,004 mg V in 1 ccm einer mit HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schwach angesäuerten Alkalivanadatlösung noch durch eine deutliche Rotfärbung anzeigt.

Über die Verwendung des Cupferrons durch Turner zur quantitativen V-Bestimmung und Trennung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sowie  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  ist schon früher berichtet worden<sup>5)</sup>.

Eine einfache Methode zur V-Bestimmung im Ferrovanadin teilt Paul Slavik<sup>6)</sup> mit. 0,5 g der Legierung werden in 15–20 ccm verd.  $\text{HNO}_3$  von spez. Gew. 1,2 gelöst, zur Trockne verdampft, kurze Zeit geröstet, mit wenig starker HCl wieder aufgenommen und wieder eingedampft. Dieses Eindampfen wird 2–3 mal wiederholt, um  $\text{V}_2\text{O}_5$  vollständig in  $\text{V}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$  überzuführen. Nach Wiederaufnahme mit HCl versetzt man mit 30 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 : 2 und dampft ein bis zum Entweichen von Schwefelsäure-Dämpfen. Nach dem Erkalten wird

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 42, 403 (1918). — <sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 30, 219 (1908); vergl. diese Ztschrift. 55, 398 (1916). — <sup>3)</sup> Diese Ztschrift. 55, 399 (1916) und 59, 171 (1920); ferner W. F. Hillebrand, The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, Washington (1919), S. 227. — <sup>4)</sup> Americ. Journ. Science [4] 41, 339 (1914); [4] 42, 109 (1916); durch Chem. Zentrbl. 89, I, 870 (1918). — <sup>5)</sup> Diese Ztschrift. 61, 64 (1922). — <sup>6)</sup> Chem. Ztg. 36, 171 (1912).

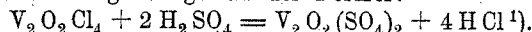
der Rückstand mit  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen, bis zur klaren Lösung erwärmt, in ein grösseres Becherglas oder einen Erlenmeyerkolben übergespült, mit 30 *ccm*  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vom spez. Gew. 1,30 versetzt und auf 500—700 *ccm* verdünnt. Man kocht nun auf und titriert die heisse Lösung mit  $\text{KMnO}_4$  bis zur bleibenden Rötung. Nach den Angaben des Verf. verursacht selbst ein höherer Cr-Gehalt, ( $2\frac{1}{2}$ —10% auf reines V berechnet) nur geringfügige Differenzen.

Das Verfahren benutzt die schon von E. Campagne<sup>1)</sup> angewandte Reduktionsmethode. Auch dieser Verf. verzichtet bei hochhaltigen Ferrovanadinen auf die Entfernung des Fe. E. Müller und O. Diefenthaler<sup>2)</sup> konnten jedoch hiernach keine vollständige Reduktion erzielen. N. Trautmann<sup>3)</sup> macht auf die leichte Oxydierbarkeit der reduzierten V-Lösungen und die Notwendigkeit, oxydierende Gase fernzuhalten, aufmerksam. H. König<sup>4)</sup> konnte selbst bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregel durch 3 maliges Eindampfen mit  $\text{HCl}$  keine vollständige Reduktion erreichen. Er empfiehlt daher die Reduktion mit  $\text{SO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{S}$  nach vorheriger Abscheidung des Fe auf elektrolytischem Wege aus schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumoxalat nach Classen. Zur V-Bestimmung muss in der vom Fe befreiten Lösung die Oxalsäure durch  $\text{KMnO}_4$  zerstört werden, ehe die Reduktion vorgenommen werden kann. Verf. zieht die Anwendung von  $\text{H}_2\text{S}$  vor, da hierdurch auch gleichzeitig etwa vorhandenes Mo entfernt wird, welches die Bestimmung des V beeinflussen könnte, während F. Fettweis<sup>5)</sup> die Ansicht vertritt, dass die Anwesenheit von  $\text{MoO}_3$  vollständig ohne Einfluss auf die V-Titration ist, wenn man nur in stark schwefelsaurer Lösung arbeitet und zur Reduktion  $\text{SO}_2$  benutzt. Zu demselben Ergebnis ist auch schon früher Graham Edgar<sup>6)</sup> gekommen.

Auch O. Wilms und L. Fischbach<sup>7)</sup> haben die Erfahrung gemacht, dass bei Anwendung des Verfahrens von Campagne zu niedrige Ergebnisse erhalten werden. Sie wollen die Ursache hiervon in der grossen Flüchtigkeit der durch die Einwirkung der  $\text{HCl}$  gebildeten Vanadin-Chlorverbindung bei der durch das Eindampfen entstehenden Wärme gefunden haben. Zur Vermeidung dieser Verluste schlagen sie folgende Arbeitsweise vor: 0,5—1 g Ferrovanadin löst man in einem hohen Becherglas in 20—30 *ccm*  $\text{HNO}_3$  vom spez. Gew. 1,20, setzt 20—25 *ccm*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu und dampft bis zum Abrauchen letzterer ein. Nach Ansicht der Verff. wird hierdurch bei der nun folgenden Reduktion

<sup>1)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, III, 3172 (1903); vergl. diese Ztschrft. **51**, 240 (1912). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **71**, 243 (1911); vergl. diese Ztschrft. **51**, 240 (1912). — <sup>3)</sup> Stahl u. Eisen **31**, 1316 (1911); vergl. diese Ztschrft. **51**, 241 (1912). — <sup>4)</sup> Stahl u. Eisen **34**, 407 (1914); Mitt. a. d. Chem.-Komm. d. Vereins deutscher Eisenhüttenleute. — <sup>5)</sup> Stahl u. Eisen **34**, 410 (1914); vergl. diese Ztschrft. **54**, 115 (1915). — <sup>6)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **58**, 375 (1908) vergl. diese Ztschrft. **51**, 247 (1912). — <sup>7)</sup> Stahl u. Eisen **34**, 417 (1914).

mit HCl die Verflüchtigung von Oxychloriden vermieden, weil diese dabei in das Oxysulfat übergehen gemäß der Formel:



Nach dem Erkalten wird mit 30 *ccm*  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt, worauf man wiederholt mit 25—30 *ccm* HCl bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen eindampft. Dann lässt man erkalten, löst durch gelindes Erwärmen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , spült in einem Erlenmeyerkolben, verdünnt auf ca. 500 *ccm* und titriert nach Zugabe von etwas  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bei 80—85° mit  $\text{KMnO}_4$  bis zur schwachen Rotfärbung.

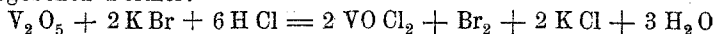
Bei Stählen werden zunächst in 2—5 g Spänen Si und W in der üblichen Weise abgeschieden, worauf man das konzentrierte Filtrat äthert. Mit der von Äther befreiten Lösung wird dann nach dem Abrauchen mit 15 *ccm* konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der beim Ferrovanadin angegebenen Weise verfahren. Bei chromhaltigen Stählen soll bei 25—40° titriert werden, um die Oxydation des Cr zu vermeiden.

Über die Analyse der Vanadinsäure des Handels berichtet G. Chesneau<sup>2)</sup>. Da die  $\text{V}_2\text{O}_5$  des Handels, wenn sie zur Entfernung der Feuchtigkeit geglüht wurde, im Gegensatz zu der nur an der Luft getrockneten, von Säuren nicht angegriffen wird, schlägt Verf. folgende Analysenmethode vor: Die Probe wird durch Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  aufgeschlossen. In der durch Auskochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  erhaltenen Lösung befinden sich nach dem Filtrieren  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , im Rückstande die Oxyde des Fe und Mn,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MgCO}_3$ , welche in der üblichen Weise getrennt werden. Aus dem mit  $\text{HNO}_3$  angesäuerten Filtrat scheidet man die  $\text{SiO}_2$  ab, fällt nach abermaligem Filtrieren  $\text{Al}(\text{OH})_3$  mit  $\text{NH}_3$  und die  $\text{V}_2\text{O}_5$  hierauf nach A. Carnot<sup>3)</sup> mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Na wird nach der Methode von S. Smith<sup>4)</sup> bestimmt, zur As- und P-Bestimmung ist ein besonderer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Aufschluss notwendig. Die Feuchtigkeit ergibt sich aus dem Glühverlust. Ein Durchschnittsmuster zeigte folgende Zusammensetzung: 84,9%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 9,2%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 3,9%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,2%  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , 0,6%  $\text{CaO}$ , Spuren  $\text{MgO}$ , 0,5%  $\text{SiO}_2$ , 0,65%  $\text{As}_2\text{O}_5$ , 0,02%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0,2% Feuchtigkeit.

Eine neue Methode zur jodometrischen Bestimmung des Vanadins veröffentlichen H. Ditz und F. Bardach<sup>5)</sup> in Verbindung mit Studien über das Verhalten des 5wertigen und 4wertigen V zu den Halogenwasserstoffsäuren. Nachdem R. Holverscheidt<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> Bei dem Verfahren von Campagne und seinen Abänderungen erheischt jedenfalls der Umstand besondere Vorsicht, dass die konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei der Abrauchttemperatur selbst ein Oxydationsmittel ist. Schr. — <sup>2)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 18, 108 (1913); durch Ztschrft. f. angew. Chem. 27, II, 13 (1914). — <sup>3)</sup> Compt. rend. 104, 1803 (1887); vergl. diese Ztschrft. 32, 218 (1893). — <sup>4)</sup> Americ. Journ. Science (2) 50, 269 (1871); Ann. der Chem. 159, 82 (1871); vergl. diese Ztschrft. 11, 85 (1872) und 49, 158 (1910). — <sup>5)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. 93, 97 (1915). — <sup>6)</sup> Dissertation, Berlin 1890; vergl. diese Ztschrft. 35, 82 (1896).

gezeigt hatte, dass  $V_2O_5$  durch Erhitzen mit  $HCl$  und  $KBr$  quantitativ zu 4 wertigem  $V$  reduziert wird und durch Übertreiben des freigemachten  $Br$  in eine mit  $KJ$ -Lösung beschickte Vorlage und Titration des ausgeschiedenen  $J$  mit  $Na_2S_2O_3$  bestimmt werden kann, versuchten die Verf. mit Erfolg das von H. Ditz und H. Knöpfelmacher<sup>1)</sup> zur Bestimmung des  $KClO_3$  benutzte Reduktionsverfahren mit  $KBr$  und  $HCl$  bei gewöhnlicher Temperatur auch auf die Bestimmung des  $V_2O_5$  anzuwenden. Sie bedienten sich hierbei des von H. Ditz für die Chloratbestimmung angegebenen Apparates, der in dem unter <sup>1)</sup> erwähnten Bericht in dieser Zeitschrift abgebildet ist. Als Ausgangsmaterial diente chemisch reines Ammoniummetavanadat von de Haën, welches sich als frei von Verunreinigungen, wie Chlorid, Sulfat, Phosphat und  $SiO_2$ , erwies, und dessen Gehalt an  $V_2O_5$  durch Verglühen ermittelt wurde. Der festgestellte  $(NH_4)_2O$ -Gehalt stand in dem von der Formel  $NH_4VO_3$  geforderten Verhältnis zum gefundenen  $V_2O_5$ , dessen Reinheit durch Feststellung des bei der Reduktion im  $H$ -Strom zu  $V_2O_3$  auftretenden Gewichtsverlustes nachgewiesen wurde. Die Titerstellung der  $Na_2S_2O_3$ -Lösungen erfolgte nach H. Ditz und B. M. Margosches<sup>2)</sup> mit  $KClO_3$  und mit  $KJO_3$  nach M. Gröger<sup>3)</sup>. Die angestellten Versuche ergaben, dass die Reduktion des  $V_2O_5$  nach der von H. Manz<sup>4)</sup> angegebenen Formel:



verläuft. Bei Verwendung der theoretischen  $KBr$ -Menge war die Reduktion erst nach 6 Stdn. nahezu vollständig, während mit der doppelten Menge schon nach 5 Minuten nahezu vollständige Reduktion erzielt wurde. Die Verf. empfehlen folgende Arbeitsweise. Das in 25 *ccm* gelöste 5 wertige  $V$  wird mit 10 *ccm* einer 10%igen  $KBr$ -Lösung in die Flasche des Apparates gebracht und der Aufsatz, dessen Absorptionsgefäß mit 5%iger  $KJ$ -Lösung bis zu  $\frac{2}{3}$  der Höhe beschickt wird, eingesetzt. Hierauf lässt man 75 *ccm* konz.  $HCl$  durch den Tropftrichter in die Flasche einfließen, wobei die mit  $Br$ -Dampf beladene Luft den Weg durch das mit  $KJ$  beschickte Absorptionsgefäß nehmen muss. Dann schliesst man den Hahn des Tropftrichters und das Absorptionsgefäß mit dem Stopfen, schüttelt kräftig um und lässt 5 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur einwirken. Nach Zugabe von  $H_2O$  durch den Tropftrichter bis über  $\frac{2}{3}$  Flaschenhöhe und erneutem gutem Durchschütteln lässt man 20 *ccm* einer 5%igen  $KJ$ -Lösung Zutreten, drückt den Inhalt des Absorptionsgefäßes in die Flasche vermittels eines Kautschukgebläses, spült mit einer zwischen diesem und dem Absorptionsgefäße eingeschalteten kleinen Spritzflasche nach und titriert das aus-

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. **12**, 1195 (1899); Chem. Ztg. **25**, 727 (1901); vergl. diese Ztschrft. **45**, 531 (1906). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. **16**, 317 (1903); vergl. diese Ztschrft. **45**, 531 (1906). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. **3**, 385 (1890). — <sup>4)</sup> Pharm. Zentralhalle **54**, 1095 (1913); Chem. Ztg. Repert. **38**, 33 (1914).

geschiedene J mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Das verwendete  $\text{H}_2\text{O}$  muss frisch destilliert sein, ebenso ist auf Reinheit der Reagenzien, besonders auf vollkommene Eisenfreiheit der  $\text{HCl}$  der grösste Wert zu legen.

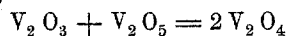
Bei ihren Versuchen über die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf 5- und 4wertiges V kamen die Verff. zu folgenden Ergebnissen:

5 wertiges V wird durch konz.  $\text{HCl}$  bei gewöhnlicher Temperatur nur in minimalen Mengen unter  $\text{Cl}$ -Abspaltung zu 4 wertigem V reduziert

$\text{KBr}$  und konz.  $\text{HCl}$  reduzieren unter bestimmten Mengen-, Konzentrations- und Zeitverhältnissen bei gewöhnlicher Temperatur 5 wertiges V quantitativ zu 4 wertigem V, welches unter denselben Verhältnissen nicht weiter reduziert wird. Statt der  $\text{HCl}$  kann hierbei auch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet werden, indessen empfiehlt sich die Anwendung der  $\text{HCl}$  als vorteilhafter.

Bezüglich der Einwirkung verd.  $\text{HJ}$  ( $\text{KJ}$  und  $\text{HCl}$ ) bei gewöhnlicher Temperatur schliessen die Verff. aus ihren Versuchen, dass das 5 wertige V direkt annähernd zur 3 wertigen Stufe reduziert wird, wobei die Vanadylstufe nicht als Zwischenprodukt auftreten kann, da sie unter den gleichen Verhältnissen gegen verd.  $\text{HJ}$  beständig ist. Gleichzeitig soll eine Wiederoxydation des gebildeten 3 wertigen V durch den Luft-O erfolgen, welche ihrerseits wieder die Oxydation des  $\text{HJ}$  durch den O der Luft beschleunigt. Mitteilungen über die Anwendbarkeit und Ausgestaltung des Verfahrens zur Bestimmung des V in Stählen, Legierungen, Eisen und Schlacken werden in Aussicht gestellt.

Mit der Reduktion des  $\text{V}_2\text{O}_5$  durch  $\text{HJ}$  befasst sich auch eine Arbeit von Graham Edgar<sup>1)</sup>. Der Verf. kommt auf Grund sorgfältiger unter Luftabschluss in einer Wasserstoffatmosphäre angestellter Versuche im Gegensatz zu Ditz und Bardach zu der Ansicht, dass das 5 wertige V unter den von letzteren eingehaltenen Konzentrationsverhältnissen zur 4 wertigen Stufe reduziert wird, wofür auch die rein blaue Farbe der reduzierten Lösung spricht, während der 3 wertigen Stufe eine grüne Färbung zukäme. Auch der Umstand, dass nach F. Rutter<sup>2)</sup> 3 wertiges und 5 wertiges V im Sinne der Gleichung:



miteinander reagieren, spricht gegen die Auffassung, dass die Reduktion die 4 wertige Stufe überspringen kann, selbst wenn sich im Anfang 3 wertiges V gebildet haben sollte. Die Reduktion bis zur 3 wertigen Stufe kann wohl durch Anwendung hoher Säure- und  $\text{KJ}$ -Konzentration erreicht werden<sup>3)</sup>, aber nicht mit Umgehung der 4 wertigen Stufe.

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 2369 (1916). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **52**, 368 (1907). — <sup>3)</sup> Gooch and Curtis, Americ. Journ. Science [4] **17**, 41 (1904); vergl. diese Ztschrft. **51**, 22 (1912); Friedheim und Euler, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **28**, 2067 (1895); vergl. diese Ztschrft. **35**, 82 (1896).

Die von Ditz und Bardach erhaltenen hohen J-Werte führt der Verf. auf die durch 5wertiges V katalytisch beschleunigte Einwirkung des Luft-O zurück.

In einer früheren Mitteilung beschreibt Graham Edgar<sup>1)</sup> ein Bestimmungsverfahren der  $V_2O_5$ , das sich auf die reduzierende Wirkung des metallischen Ag stützt. Die Salze des 5wertigen V werden durch Ag in saurer Lösung bis zur 4wertigen Stufe reduziert nach dem Schema  $Ag + VO^{+++} \longrightarrow Ag^+ + VO^{++}$ , wobei die letztere nicht überschritten werden kann, da nach Rutter<sup>2)</sup> 3wertiges und 2wertiges V aus Ag-Salzen metallisches Ag ausfallen. Das Verfahren bietet den grossen Vorteil, dass das V in derselben Einwage nacheinander auf drei Arten bestimmt werden kann, und zwar zuerst durch Feststellung des Gewichtsverlustes des verwendeten, vorher gewogenen Ag, dann durch Titration des reduzierten V mit  $KMnO_4$  und zuletzt durch Titration des in Lösung gegangenen Ag mittels  $NH_4CNS$ -Lösung. Man hat also die Möglichkeit, das erste gravimetrische Verfahren durch die beiden maßanalytischen zu kontrollieren, kann aber, um Zeit zu sparen, die Wägung des Ag unterlassen und die beiden maßanalytischen oder nur eines derselben benutzen.

Der Verf. verwendete zu seinen Versuchen Lösungen reinen Natriumvanadates (frei von Chlorid), deren Gehalt nach Reduktion mit  $SO_2$  durch Titration mit ungefähr  $\frac{1}{20}$   $KMnO_4$  (auf  $Na_2C_2O_4$  eingestellt) und nach der Methode von Holverscheid<sup>3)</sup> festgestellt war. Die  $NH_4CNS$ -Lösung stellte er gegen  $\frac{1}{10}$   $AgNO_3$ -Lösung ein. Das zur Reduktion dienende Ag gewann er durch Elektrolyse einer  $AgNO_3$ -Lösung unter Verwendung einer in einen porösen Becher eingeschlossenen Pt-Anode und eines dünnen, in die Oberflächenschicht der Lösung eingehängten Pt-Drahtes als Kathode. Bei dieser Anordnung erhielt er mit einem Strome von mäßiger Stärke das Ag in Büscheln sehr feiner Kristalle, die, von der Kathode herabfallend, sich auf dem Boden der Zersetzungszelle ansammelten und nach der Filtration mit verd.  $H_2SO_4$  zur Reinigung gekocht, durch einen Alundum-Tiegel filtriert, gewaschen und zuletzt bei dunkler Rotglut geglüht wurden. Auch aus verd.  $AgNO_3$ -Lösung mit Zn-Staub gefälltes Ag, sowie aus  $Ag_2O$  durch Glühen erhaltenes erwiesen sich nach Reinigung mit verd.  $H_2SO_4$  als verwendbar, indessen wurde das elektrolytisch erhaltene als das geeignetste befunden. Auch mit einer Ag-Drahtspirale liess sich vollständige Reduktion erzielen, wenn auch erst nach einstündigem Kochen. Der zur Erzielung der Endfärbung nötige Verbrauch an Titrationslösungen wurde durch blinde Versuche festgestellt und abgezogen. Die zur vollständigen Reduktion notwendige Zeit schwankte mit der vorhandenen V-Menge,

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 38, 1297 (1916). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. 52, 368 (1907). — <sup>3)</sup> Diss. Berlin 1890; vergl. diese Ztschrft. 35. 82 (1896).



mit der verwendeten Ag-Menge und ihrem Verteilungsgrade. Mit 2 g fein verteilten kristallinischen Elektrolytsilbers wurden 0,1200 g  $V_2O_5$  nach 10 Minuten langem Kochen vollständig reduziert. Bei Verwendung von 0,5 Ag war die Reduktion nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen in einigen Fällen noch nicht vollendet. Am besten verfährt man so, dass man nach Erreichung der rein blauen Farbe der Vanadylstufe noch ca. 10 Minuten lang kocht. Was die Konzentration der Säure anbelangt, so werden die gleichmäßigsten Resultate bei Verwendung von 1—2 ccm konz.  $H_2SO_4$  in 75 ccm Volum erhalten. Statt der  $H_2SO_4$  ist auch HCl zulässig, indessen wird in diesem Falle das gelöste Ag als AgCl gefällt, so dass an die Stelle der Abnahme des Gewichtes des verwendeten Ag eine Zunahme tritt. Da diese aber nur  $\frac{1}{3}$  der sonst in Lösung gehenden Ag-Menge beträgt, ist dann die gravimetrische Methode weniger genau, was auch von der  $KMnO_4$ -Titration in der heissen HCl-haltigen Lösung gilt. Man wird also besser die HCl durch Fällung mit  $Ag_2SO_4$  in geringem Überschuss entfernen, worauf sowohl die gravimetrische Methode als auch die  $KMnO_4$ - und sogar die  $NH_4CNS$ -Titration angewendet werden kann, vorausgesetzt, dass für die letztere die von vornherein vorhandene Ag-Menge durch einen besonderen Versuch festgestellt wird.  $HNO_3$ , sowie jede andere, auf fein verteiltes Ag unter den vorliegenden Bedingungen einwirkende Substanz ist zu vermeiden. Der vom Verf. angewandte Analysengang war kurz gefasst der folgende:

Abgemessene Mengen der eingestellten  $NaVO_3$ -Lösungen (0,0702 bis 0,1260 g  $V_2O_5$  enthaltend) wurden mit 2 ccm konz.  $H_2SO_4$  versetzt und auf 75 ccm verdünnt, worauf nach Zugabe von 1—2 g genau gewogenen metallischen Silbers die Lösung auf einer Quarzplatte 20 Minuten in leichtem Sieden erhalten wurde. Dann folgte Filtration auf gewogenem Asbest-Porzellanfiltriertiegel, Waschen mit heissem  $H_2O$ , Einsetzen des Tiegels in grösseren Ni-Tiegel, Erhitzen darin über voller Flamme eines grossen Bunsenbrenners und Wägung. Das Filtrat wurde dann heiss mit  $\frac{1}{20} KMnO_4$  titriert. Nach Abkühlung und Zusatz von Ferriammoniumsulfat als Indikator folgte die Titration mit  $NH_4CNS$ . Die Ergebnisse der drei Verfahren zeigten sowohl untereinander als auch mit dem bei der Einstellung der Vanadin-Lösungen festgestellten Gehalt vorzügliche Übereinstimmung. Sollen nur die volumetrischen Methoden angewendet werden, so erscheint die Verwendung von Papierfiltern zweckmäßiger. Der Verf. zieht die beschriebene Methode allen anderen vor wegen ihrer hohen Genauigkeit und der Möglichkeit, drei sich gegenseitig kontrollierende Bestimmungen auszuführen. Versuche, sie auf die Bestimmung des V in technischen Produkten anzuwenden, sind in Aussicht genommen. Es sei noch auf die Möglichkeit hingewiesen, mit Hilfe der beschriebenen Methode  $KMnO_4$  gegen metallisches Ag einzustellen oder  $KMnO_4$ - und  $NH_4CNS$ -Lösungen miteinander zu vergleichen, wobei vollständige Reduktion des  $V_2O_5$  nicht einmal notwendig erscheint, da der Gewichtsverlust des Ag, der  $KMnO_4$ - und der  $NH_4CNS$ -

Verbrauch immer streng proportional sind, gleichgültig, bis zu welchem Grade die Reduktion des V vorgeschritten ist.

F. A. Gooch und W. Scott<sup>1)</sup> haben mit Erfolg schnell rotierende Metallzylinder als Anoden einer elektrolytischen Zelle zur Reduktion heisser schwefelsaurer Vanadinsäurelösungen benutzt. Bei Anwendung eines Ag-Zylinders mit 500—900 Umdrehungen in der Minute und eines Stromes von 16 Volt und 2 Amp. war die Reduktion in ca. 5 Minuten beendet. Die heisse Lösung des Vanadats enthielt auf 75 *ccm* H<sub>2</sub>O 10 *ccm* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:1. Nach der Reduktion wurde noch 5 Minuten gekocht, um das suspendierte Ag niederzuschlagen. Das Ergebnis der Titration mit KMnO<sub>4</sub> war befriedigend. Mit einer Kupferanode wurden nur bei Verwendung von reinem Elektrolytkupfer gute Resultate erzielt. Die dabei eintretende Überreduktion musste durch Zusatz von Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgehoben werden nach Gooch und Gilbert<sup>2)</sup>. Am schnellsten wirkte ein Zinkzylinder von 2 *cm* Durchmesser und 25 *qcm* Oberfläche bei 850 Umdrehungen in der Minute. Die siedend heisse Lösung enthielt auf 80 *ccm* 5 *ccm* konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach  $\frac{5}{4}$  Minuten wurde die Lösung auf 250 *ccm* verdünnt, mit 10 *ccm* gesättigter Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung zur Beseitigung der Überreduktion versetzt und das ausgeschiedene Ag abfiltriert. Nach dem Erhitzen zum Sieden erfolgte die Titration mit KMnO<sub>4</sub>. Die Ergebnisse waren nach Anbringung einer Korrektur befriedigend.

Ein elektrometrisches Titrationsverfahren zur Bestimmung des Vanadiums in Stählen beschrieben G. L. Kelley, J. A. Wiley, R. T. Bohn und W. C. Wright<sup>3)</sup>. Die Verf. haben die Schwierigkeiten, welche das in fast allen Vanadinstählen vorhandene Chrom bei der V-Bestimmung verursacht, durch Benutzung der auswählenden Oxydationswirkung der Salpetersäure auf V bei Gegenwart von Chromsalzen und durch darauffolgende elektrometrische Titration mit Ferrosulfat überwunden. Frühere Versuche von G. L. Kelley und J. B. Conant<sup>4)</sup> in dieser Richtung hatten bei Anwendung von HNO<sub>3</sub> zu keinem Erfolg geführt, da der damals benutzte Apparat bei der zur vollständigen Oxydation des V zu V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nötigen HNO<sub>3</sub>-Konzentration nicht brauchbar war. Bei der jetzt gewählten, anderwärts beschriebenen<sup>5)</sup> Versuchsanordnung, insbesondere bei Anwendung eines viel empfindlicheren Galvanometers boten grössere HNO<sub>3</sub>-Mengen kein Hindernis mehr. Eingehende Versuche führten zu folgender Arbeitsweise: Bei V-Gehalten unter 0,5% werden 2 *g* des Musters in 100 *ccm* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (spez. Gew. 1,20) aufgelöst, bei höheren Gehalten 1 *g* in 80 *ccm* derselben Säure. Nach

<sup>1)</sup> Americ. Journ. Science [4] 46, 427—36 (1918); durch Chem. Zentrbl. 90, II, 148 (1919). — <sup>2)</sup> Americ. Journ. Science [4] 15, 389 (1903); vergl. diese Ztschrft. 51, 239 (1912). — <sup>3)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. 11, 632 (1919). — <sup>4)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 38, 341 (1916); vergl. diese Ztschrft. 56, 149 (1917). — <sup>5)</sup> Journ. Ind. Chem. 9, 780 (1917); vergl. diese Ztschrft. 58, 226 (1919).

vollendeter Lösung gibt man bis zu 2 *ccm* konz.  $\text{HNO}_3$  tropfenweise zu, kocht bis zur Entfernung der N-Oxyde, und bis etwaige  $\text{WO}_3$  sich rein gelb abscheidet. Dann verdünnt man mit heissem Wasser bis auf 100—125 *ccm* Volum, gibt 40 *ccm* konz.  $\text{HNO}_3$  zu und kocht während einer Stunde oder länger, wobei das Volum nicht unter 100 *ccm* sinken darf. Hierdurch werden 99 % des vorhandenen V zu  $\text{V}_2\text{O}_5$  oxydiert, während das Chrom in der Chromstufe verharret. Nach Abkühlung und Verdünnung auf 300 *ccm* titriert man bei einer Temperatur von nicht über 20° mit  $\text{FeSO}_4$ - und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösungen nach dem elektrometrischen Verfahren<sup>1)</sup>. Die  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung enthielt 0,9609 g im Liter. Die  $\text{FeSO}_4$ -Lösung wurde durch Auflösen von 8 g Ferroammoniumsulfat mit 50 *ccm*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (spez. Gew. 1,20) und  $\text{H}_2\text{O}$  bis zu 1 l Volum hergestellt und dann durch Verdünnung auf die Stärke der  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung gebracht. Von diesen Lösungen, welche öfterer Erneuerung bedürfen, dient die  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  enthaltende als Grundlage und muss jede Woche frisch hergestellt werden; 1 *ccm* derselben entspricht 0,1 % V bei 1 g Einwage. Da das Ergebnis 99 % des vorhandenen V darstellt, so bedarf es einer entsprechenden Korrektur. Das von der ausgeschiedenen  $\text{WO}_3$  zurückgehaltene V ist nur abhängig von der vorhandenen W-Menge und entspricht bei 1 g Einwage nur 0,001 % V für jedes Prozent W. Die Verff. bedienen sich bei der Bestimmung dieser kleinen Mengen der schon von A. Carnot<sup>2)</sup> mitgeteilten Eigenschaft der Vanadinsäure, bei Gegenwart eines Überschusses von Uranylsalzen durch  $\text{CO}_2$ -freies  $\text{NH}_3$  mit dem Uran vollständig ausgefüllt zu werden. Die  $\text{WO}_3$  geht dabei in die ammoniakalische Lösung. Die erhaltenen Niederschläge wurden in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, mit  $\text{AgNO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  oxydiert und die von einer Reihe von Einwägen erhaltenen Lösungen nach Vereinigung zusammen elektrometrisch titriert.

Zur Bestimmung des Chroms wird die Lösung einer besonderen Einwage nach Oxydation des Cr zu  $\text{CrO}_3$  und des V zu  $\text{V}_2\text{O}_5$  durch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  bei Gegenwart von  $\text{AgNO}_3$  als Beschleuniger mit  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  elektrometrisch titriert bis zum Vanadiumendpunkt. Die hierbei verwendeten Lösungen sind ungefähr 3 mal stärker als bei der V-Bestimmung. Von dem Verbrauch wird die entsprechend umgerechnete, bei der V-Bestimmung gefundene Verbrauchszahl abgezogen, die Differenz entspricht dem Cr. Die erhaltenen Resultate waren ausgezeichnet.

Über die quantitative Bestimmung von Vanadinverbindungen mittels Tetrachlorkohlenstoffs berichten P. Jannasch und H. Harwood<sup>3)</sup> eingehend. Eine vorläufige Mitteilung über diesen Gegenstand hatten die Verff. schon vor einer Reihe von Jahren gemacht<sup>4)</sup>. Zur Überführung des  $\text{V}_2\text{O}_5$  in  $\text{VOCl}_3$  durch

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. 56, 149 (1917). — <sup>2)</sup> Vergl. Ztschrft 32, 220 (1893). —

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. 97, 93 (1918). — <sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. 80, 127 (1909); vergl. diese Ztschrft. 51, 253 (1912).

Glühen in einem Strome von  $\text{CCl}_4$  diente der schon zur Verflüchtigung der  $\text{MoO}_3$  benutzte, in der Mitteilung hierüber<sup>1)</sup> beschriebene und durch eine Zeichnung erläuterte Apparat. Die erste Vorlage enthielt ein Gemisch von 200 *ccm*  $\text{H}_2\text{O}$  und 50 *ccm* konz.  $\text{HNO}_3$ , die Kugeltreppe dagegen nur reines  $\text{H}_2\text{O}$ . Das Quarzschiffchen mit der gewogenen Substanzmenge wurde in das Rohr gebracht und durch einen langsamen  $\text{CO}_2$ -Strom bei schwacher Erwärmung durch kleine Flammen das in der Probe enthaltene Wasser ausgetrieben. Das zur Verflüchtigung des  $\text{CCl}_4$  dienende  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Bad wurde dann auf  $120\text{--}140^\circ$  erhitzt und das Zutropfen des  $\text{CCl}_4$  so geregelt, dass 15–20 Tropfen in der Minute in das Verflüchtigungsgefäß eintröpfelten. Der  $\text{CO}_2$ -Strom blieb während der ganzen Analyse langsam im Gang zur Ausgleichung etwaiger Druckschwankungen und dadurch bewirkter Rückdiffusion der Oxychloriddämpfe. Aus demselben Grunde empfiehlt es sich auch, ca. 7 *cm* vom hinteren Ende des Zersetzungsrohres entfernt einen kleinen Glaswollpfropfen einzuschieben. Nach Austreibung des gesamten V als  $\text{VOCl}_3$  löscht man alle Flammen aus, stellt den  $\text{CCl}_4$ -Strom ab und lässt im  $\text{CO}_2$ -Strom erkalten. Der Inhalt der Vorlage und des Kugelrohres werden quantitativ in eine Porzellanschale gespült, das Verbindungsrohr mit siedend heissem,  $\text{HNO}_3$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  möglichst ausgewaschen und die noch an dessen Wandungen haftende  $\text{V}_2\text{O}_5$  durch einige Tropfen konz.  $\text{HCl}$  zur Auflösung gebracht. Die bedeckte Porzellanschale erwärmt man gelinde bis zur Verflüchtigung des vorhandenen  $\text{CCl}_4$ , entfernt den Deckel und dampft auf dem Wasserbade vollkommen zur Trockne. Der Rückstand von  $\text{V}_2\text{O}_5$  wird in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50–100 *ccm*) gelöst, in einen Kolben gebracht und in der Siedehitze mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung bis zur dauernden Rosafärbung versetzt zur Zerstörung etwa noch vorhandener Spuren von organischer Substanz. Die Lösung wird hierauf in der üblichen Weise mit  $\text{SO}_2$  reduziert und nach deren Austreibung durch Kochen im  $\text{CO}_2$ -Strom bei  $70^\circ$  mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (1,5 *g*  $\text{KMnO}_4$  im Liter, auf reines  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  eingestellt) titriert. Der von den Verff. verwendete  $\text{CCl}_4$  war aus käuflichem durch mehrtägiges Stehen über  $\text{CuCl}_2$  und nachfolgende Destillation hergestellt.

Die Verff. behandelten nach dieser Methode die folgenden Substanzen:

1. Ammoniumvanadat. Das Vanadin verflüchtigte sich rasch in Form brauner Dämpfe als  $\text{VOCl}_3$  und war nach halbstündigem gelindem Erwärmen vollkommen ausgetrieben. Das bei dieser Methode auftretende Destillat besteht zur Hauptmenge aus dem Oxychlorid, dem mehr oder weniger Tetrachlorid beigemengt ist.

2. Natriumvanadat erfordert stärkere Erhitzung bis mindestens zur Rotglut. Die Zersetzung war nach einstündigem Erhitzen vollständig

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. 97, 159 (1918); vergl. diese Ztschrft. 60, 466 (1921).

bei 0,5—0,6 g Einwage. Das gebildete NaCl sublimiert zum Teil in das Zersetzungsrohr, was bei seiner Bestimmung zu beachten ist. Übereinstimmung mit der Kontrollanalyse sehr gut.

3. Kaliumvanadat verhielt sich im wesentlichen wie das Natriumvanadat.

4. Lithiumvanadat liess sich wegen der leichten Schmelzbarkeit des entstehenden Lithiumchlorids, welches unzersetzte Teile des Vanadats umhüllt, nur nach dem Mischen mit der 4fachen Menge Quarzpulver zersetzen. Die Destillation gelang dann nach  $\frac{3}{4}$  stündigem Erhitzen auf dunkle Rotglut mit sehr gutem Resultat (Einwage ca. 0,6 g).

5. Magnesiumvanadat wurde bei 0,5 g Einwage in einer Stunde bei gelindem Erhitzen vollständig zersetzt. Resultat sehr gut.

6. Bariumvanadat. Die Reaktion begann bei dunkler Rotglut und war bei 0,3 g Einwage in 20 Minuten vollendet. Ergebnis sehr gut.

7. Strontiumvanadat verhielt sich im wesentlichen wie das Bariumsalz.

8. Aluminiumvanadat erfordert zum Zurückhalten des flüchtigen  $\text{AlCl}_3$  das Einschieben einer 15 cm langen Glaswolle-Schicht zwischen Schiffchen und vorderem Rohrende, die bei Beginn des Versuches schwach erwärmt werden muss, um eine Verdichtung des  $\text{CCl}_4$ -Dampfes darin zu verhindern. 0,2 g Aluminiumvanadat waren in einer  $\frac{1}{2}$  Stde. vollkommen zersetzt. Das Schiffchen muss so lange erhitzt werden, bis sein Inhalt ganz in das Rohr übergegangen ist.

9. Manganvanadat bedarf nur mäßigen Erhitzens von  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stdn. Dauer bei 0,3—0,4 g Einwage, wobei darauf zu achten ist, dass das gebildete  $\text{MnCl}_2$  nicht schmilzt. Resultat gut.

10. Kobaltvanadat lässt sich bei 0,5 g Einwage und gelindem Erhitzen in  $\frac{1}{2}$  Stde. vollständig zersetzen. Ergebnis sehr gut.

11. Nickelvanadat verhielt sich wie Kobaltvanadat.

12. Eisenvanadat erfordert dieselbe Vorsichtsmaßregel wie Aluminiumvanadat, es darf nur gelinde erhitzt werden, um ein Mitübergehen von Ferrichlorid zu verhindern. Die vollständige Zersetzung von 0,3 g gelang in ca. 1 Stde. mit sehr gutem Ergebnis.

13. Chromvanadat darf nicht so stark erhitzt werden, dass das entstehende purpurfarbene  $\text{CrCl}_3$  aus dem Schiffchen heraussublimiert, da es sonst sich auch mit starken Säuren aus dem Rohr nicht entfernen lässt. Das im Schiffchen zurückbleibende  $\text{CrCl}_3$  lässt sich leicht durch gelindes Erwärmen mit KOH in grünes  $\text{Cr(OH)}_3$  verwandeln. Es lässt sich auch durch Schmelzen mit Hydrazinchlorid löslich machen, was aber im vorliegenden Falle nicht so bequem ausführbar ist. 0,3 g Chromvanadat erforderten  $\frac{3}{4}$  stündiges gelindes Erhitzen zur völligen Zersetzung. Ergebnis gut.

14. Zinkvanadat erfordert besondere Sorgfalt, da  $\text{ZnCl}_2$  leichter mit übergeht als  $\text{FeCl}_3$ . Es muss eine 20 cm lange, an zwei Stellen etwas voneinander getrennte Schicht Glaswolle im vorderen Rohrteile eingeschaltet werden, die nur gelind erhitzt werden darf. Die Erwärmung ist so zu regeln, dass der Schiffcheninhalt ganz heraussublimiert. Der grösste Teil des  $\text{ZnCl}_2$  verdichtet zwischen Schiffchen und der Glaswolle, die den Rest mechanisch festhält. Die völlige Zersetzung von 0,4 g Zinkvanadat gelang in  $1\frac{1}{2}$  Stdn. mit gutem Ergebnis.

15. Uranvanadat erfordert wieder die Einschiebung der 15 cm langen Glaswollschicht zum Zurückhalten des entstehenden Uranchlorids. Die Reaktion beginnt bei mässiger Erhitzung unter Entwicklung brauner Dämpfe von Uranchlorid, die sich an den kühlen Stellen des Rohres als dunkles, fast schwarzes Sublimat niederschlagen, das nach dem Abkühlen mit siedender verd.  $\text{HCl}$  leicht gelöst werden kann. 0,6 g Uranvanadat erforderten zur vollständigen Zersetzung zweistündiges Erhitzen, zuletzt bis zur Rotglut. Resultat gut.

16. Thoriumvanadat war nach  $\frac{1}{4}$  stündigem gelindem Erhitzen bei 0,4 g Einwage vollständig zersetzt.

17. Silbervanadat musste 2 Stdn. bei langsam, bis eben zum Schmelzen des gebildeten  $\text{AgCl}$  gesteigerter Temperatur erhitzt werden. Es empfiehlt sich, zur Erzielung grösserer Oberfläche die Einwage (ca. 0,3 g) auf zwei Schiffchen zu verteilen. Das Ag kann direkt im Schiffchen als  $\text{AgCl}$  gewogen werden. Resultat befriedigend.

18. Kupfervanadat. Auch hier muss zum Festhalten des flüchtigen  $\text{CuCl}_2$  ein Pfropfen Glaswolle in den vorderen Teil des Rohres eingeschoben werden. Der grössere Teil des V wird bei gelinder Hitze ausgetrieben, zur völligen Zersetzung von 0,4 g Salz war jedoch  $1\frac{1}{2}$  stündiges Erhitzen bei Rotglut erforderlich. Ein Teil des  $\text{CuCl}_2$  sublimiert in purpurfarbenen Dämpfen, die sich zu einer braunen, in  $\text{H}_2\text{O}$  leicht löslichen Substanz verdichten. Ein anderer Teil bleibt als  $\text{CuCl}$  im Schiffchen zurück und kann in starker  $\text{HCl}$  gelöst werden. Resultate sehr gut.

19. Vanadinit. Zum Zurückhalten etwa mitgerissenen Bleichlorids schaltet man wieder eine 15 cm lange bleifreie Glaswollschicht ein. Das  $\text{PbCl}_2$  sublimiert zum kleineren Teile in das Rohr hinein, aus dem es mit siedend heissem, salzsäurehaltigem  $\text{H}_2\text{O}$  herausgelöst werden kann. Das im Schiffchen verbliebene  $\text{PbCl}_2$  wurde in warmem, salzsäurehaltigem Cl-Wasser gelöst. Die vollständige Zersetzung von 0,4 bis 0,5 g Substanz dauerte bei anfänglich gelindem, später zur Rotglut und bis zum Schmelzen des  $\text{PbCl}_2$  gesteigertem Erhitzen ca. 2 Stdn. Die nach dem Eindampfen des Destillats durch Wiederaufnahme mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhaltene Lösung wurde durch Ausfällen mit  $\text{H}_2\text{S}$  vom As befreit und im Filtrat nach Austreibung des  $\text{H}_2\text{S}$  im  $\text{CO}_2$ -Strome und Abfiltrieren

des ausgeschiedenen S das V durch Titration mit  $\text{KMnO}_4$  bestimmt. Resultat der V-Bestimmung sehr gut.

20. Carnotit. Das Mitübergehen von Uran- und Eisenchlorid wurde durch die erwähnte 15 cm lange Schicht von Glaswolle verhindert. Nach zweistündigem Erhitzen auf dunkle Rotglut bei 0,6—0,7 g Einwage war das V vollständig übergetrieben. Das Rohr wurde mit siedend heisser verd. HCl ausgewaschen. Die Lösung nebst der des Schiffchenrückstandes wurde nach dem Eindampfen in einer Platinschale mit verd. HCl aufgenommen und filtriert. Im Filtrat erfolgte die Trennung des Fe und U nach der Hydroxylaminmethode von Jannasch<sup>1)</sup>. Im Filtrat von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  wurden die Hydroxylaminsalze durch 2maliges Eindampfen mit konz.  $\text{HNO}_3$  zur Trockne zerstört, worauf das U mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -haltigem  $\text{NH}_3$  zur Abscheidung gelangte. Im Filtrate von U erfolgte dann die Bestimmung des CaO, MgO und des  $\text{K}_2\text{O}$ . Zwei mit demselben Material ausgeführte Analysen ergaben im Ganzen befriedigende, beim V sehr gute Übereinstimmung.

21. Patronit. Das Übergehen von  $\text{FeCl}_3$  wurde wie vorher verhindert. Nach vollständiger Trocknung im  $\text{CO}_2$ -Strom und Austreibung des sublimierbaren S wurde die Temperatur im  $\text{CCl}_4$ -Strom allmählich auf dunkle Rotglut gesteigert. Die Austreibung des V gelang bei 0,6 und 0,4 g Einwage nach einstündigem Erhitzen. Die beiden V-Bestimmungen zeigten unter sich und mit einer Kontrollbestimmung sehr gute Übereinstimmung. Letztere stützte sich auf die Beobachtung Hillebrands, dass das Vanadin dem Mineral durch Behandlung mit KOH vollständig entzogen werden kann.

22. Eine V-haltige Kohle aus Amerika. Zum Zurückhalten des Fe diente wieder die bekannte Schicht Glaswolle: Nach einstündigem Einwirken des  $\text{CCl}_4$  bei dunkler Rotglut war das V aus ca. 0,4 und 0,6 g Einwage vollkommen abdestilliert. Die beiden Versuche ergaben sehr gute Übereinstimmung. Auf die Asche berechnet, betrug der Gehalt an  $\text{V}_2\text{O}_5$  39,03%.

23. Chromeisenstein. Die leichte Aufschliessbarkeit der Vanadinminerale im  $\text{CCl}_4$ -Strom hat die Verf. veranlasst, auch den Chromeisenstein dieser Behandlung zu unterwerfen. Es gelang ihnen der vollständige Aufschluss eines Chromeisensandes vom Maryland bei zuletzt heller Rotglut und 0,6—0,7 g Einwage nach  $\frac{3}{4}$  Stdn.

24. Wasserfreies Gemisch von Natriumvanadat und Natriumphosphat. Selbst bei vierstündigem Erhitzen auf helle Rotglut konnte keine vollständige Verflüchtigung des V erzielt werden, was auf die Bildung eines komplexen Phosphorvanadats schliessen lässt. Wurde dagegen eine Einwage von 0,3 g des Gemisches mit der dreifachen Menge NaCl innig gemischt und in zwei Schiffchen verteilt, dem  $\text{CCl}_4$ -Strom

<sup>1)</sup> Prakt. Leitfaden, 2. Aufl., S. 162.

zuletzt bei heller Rotglut ausgesetzt, so waren nach 2 Stdn. nur noch Spuren von  $V_2O_5$  vorhanden. Dasselbe galt aber auch für die  $P_2O_5$ . Die Verff. versuchten nun, auch die  $P_2O_5$  durch Vermischen von Natriumphosphat allein mit NaCl und Erhitzen im  $CCl_4$ -Strom auszutreiben, was ihnen in 5 Stdn. bei heller Rotglut und Verwendung von ca. 0,3 g Phosphat vollkommen gelang, während frühere Versuche von Jannasch und Jilke<sup>1)</sup> bei Anwendung von Quarzpulver von Erfolg begleitet waren.

25. Versuche mit Titansäure zeigten zwar, dass diese sich vollständig übertreiben lässt, dass aber beim Verjagen des  $CCl_4$  aus dem Destillat Verluste entstehen.

26. Versuche mit Borsäure bestätigten das von Lothar Meyer<sup>2)</sup> und später von Quantin<sup>3)</sup> gefundene Ergebnis, dass diese sich im  $CCl_4$ -Strome nicht verflüchtigen lässt.

Eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Vanadins und Chroms in Stählen in derselben Einwaage gibt E. Jaboulay<sup>4)</sup> an:

Man löst 1 g Stahl in einer Mischung von 10 ccm  $H_2SO_4$  (66° Bé) und 40 ccm  $H_2O$  unter Erhitzen bis beinahe zum Sieden. Hierbei bleibt ein aus den Karbiden des V, Cr und W bestehender schwarzer Rückstand, den man durch tropfenweisen Zusatz von  $HNO_3$  und darauf von  $KMnO_4$ -Lösung bei Siedehitze oxydiert. Nachdem man die  $KMnO_4$ -Lösung tropfenweise allmählich in geringem Überschuss zugegeben hat, enthält die Lösung das Fe als Ferrisalz, das Cr als Chromsäure, das V als Vanadinsäure. Die hierauf mit 200 ccm  $H_2O$  verdünnte Lösung wird zu besserer Abscheidung des  $MnO_2$  noch 10 Minuten gekocht und dieses sowie etwa vorhandene  $WO_3$  abfiltriert. Nach dem Erkalten gibt man aus einer Bürette so viel  $\frac{n}{10}$   $FeSO_4$ -Lösung zur Reduktion der  $CrO_3$  zu, dass einige ccm im Überschuss vorhanden sind und titriert mit  $\frac{n}{10}$   $KMnO_4$ -Lösung zurück. Letztere wird gegen die  $FeSO_4$ -Lösung eingestellt. Aus der Differenz der in  $KMnO_4$  ausgedrückten ccm zugesetzten  $FeSO_4$ -Lösung und der bei der Rücktitration verbrauchten ccm  $KMnO_4$  ergibt sich durch Multiplikation mit dem Faktor 0,1733 der Prozent-Gehalt an Cr.

Zur Vanadinbestimmung verdünnt man die kalte Lösung nach der Cr-Bestimmung auf mindestens 300 ccm und gibt so lange  $\frac{n}{10}$   $FeSO_4$ -Lösung in Portionen von je 0,5 ccm zu, bis eine Prüfung mit Ferricyanidlösung einen Überschuss an  $FeSO_4$  anzeigt, der dann weniger

<sup>1)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 3605—3608. Journ. f. prakt. Chem. N. F. 78, 21 (1908) und N. F. 80, 113 (1909); vergl. diese Ztschrift, 47, 162 (1908). — <sup>2)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. 20, 681 (1887). — <sup>3)</sup> Compt. rend. 104, 223 bis 224 (1887). — <sup>4)</sup> Rev. de Metallurgie 17, 627—29 (1920); durch Chem. Zentrbl. 92, II, 156 (1921).



als 1 *ccm* betragen muss. War hierzu im Ganzen 1 *ccm*  $\text{FeSO}_4$ -Lösung erforderlich, so braucht die zu titrierende Lösung nicht weiter verdünnt zu werden. Bei Verbrauch von 1,5 *ccm*  $\text{FeSO}_4$ -Lösung ist auf 500 *ccm*, von 2—3,5 *ccm* auf 700 *ccm*, bei 4—4,5 *ccm* (entsprechend 2  $\frac{0}{0}$  V) auf 900 *ccm* zu verdünnen. Beträgt der V-Gehalt 2—4  $\frac{0}{0}$ , so verwendet man nur 0,5 *g* Substanz oder die Hälfte der verd. Lösung von 1 *g* Einwage für die weitere Verarbeitung. Zu der nun das V in der vierwertigen Stufe neben überschüssigem  $\text{FeSO}_4$  enthaltenden Lösung gibt man 1 *ccm*  $\frac{n}{10}$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung, rührt um und titriert sofort mit  $\text{KMnO}_4$  bis zur Rosafärbung. Der Prozentgehalt an V bei 1 *g* Einwage ist  $= \text{ccm } \text{KMnO}_4 \times 0,511$ . Nach dem Verf. soll die von dem  $\text{FeSO}_4$  nicht verbrauchte überschüssige Chromsäure bei dem gewählten Verdünnungsgrad nur so langsam auf die Vanadylverbindung einwirken, dass die Titration mit  $\text{KMnO}_4$  durchführbar ist. Gegenwart von Nickel bedingt durch die Grünfärbung der Lösung einen Mehrverbrauch von 0,1 *ccm*  $\text{KMnO}_4$  für 0,1 *g* Ni, der durch eine entsprechende Korrektur ausgeglichen werden muss, was auch für die Chromtitration gilt.

Schröder.

---