

erscheint, die wässrige Schicht aus dem Apparat abzulassen, durch Erwärmen mit Hydroxylaminchlorhydrat zu reduzieren und dann nochmals auszuschütteln.

Die Verfasser erhielten nach diesem Verfahren sehr zufriedenstellende Resultate. Die Methode kann in der gleichen Weise auch zur Trennung des Kaliums vom Vanadin benutzt werden. Ist das Vanadin in Form von Vanadinsäure vorhanden, so muss diese natürlich zuvor mit Schwefeldioxyd oder Hydroxylaminchlorhydrat zu Vanadylsalz reduziert werden.

Durch das beschriebene Verfahren ist auch die Möglichkeit gegeben, das Vanadin in einfacher Weise von Molybdän, Wolfram und ähnlichen Körpern zu trennen, was für die Analyse der sogenannten »komplexen Säuren« von Bedeutung ist. Um die Trennung der Vanadinsäure von Molybdän- und Wolframsäure durchzuführen, müsste nur die Vanadinsäure allein in Vanadylsalz übergeführt und dieses als Rhodanid mit einem geeigneten Lösungsmittel ausgeschüttelt werden.

Bei der Untersuchung der Alkalivanadyloxalate benutzten die Verfasser das folgende Verfahren. Zunächst wurde die für die Oxydation von Vanadyl und Oxalsäure erforderliche Menge Permanganat festgestellt, dann wurde die entstandene Vanadinsäure mit schwefliger Säure reduziert und durch Titration mit Permanganat bestimmt. Die vorhandene Oxalsäure ergab sich alsdann aus der Differenz. Bei diesen Bestimmungen zeigte sich die auffallende Tatsache, dass sämtliche für Oxalsäure gefundenen Werte niedriger waren als die berechneten. Die Ursache dieser fehlerhaften Oxalsäurewerte liegt darin, dass bei der Titration eines Gemisches von Vanadylsalz- und Oxalsäurelösung stets weniger Permanganat verbraucht wird als bei getrennter Oxydation beider Lösungen. Eine Erklärung für diese Erscheinung können die Verfasser nicht geben.

Bei der volumetrischen Bestimmung des Eisens und des Zinns mittels Zinnchlorürs bedingt das Zurücktitrieren des überschüssigen Zinnchlorürs mit Jodlösung eine doppelte Titration und eine Vergrößerung der Fehlerquellen; die beendete Reduktion lässt sich an der Entfärbung der gelben Eisenchloridlösung nicht scharf genug erkennen, und auch bei Anwendung von Kaliumrhodanid ist der Farbenübergang nicht genügend klar.

C. Zengelis¹⁾ versuchte daher molybdänsaure Salze als Indikator zu verwenden und erhielt hierbei die besten Resultate. Die molybdänsauren Salze werden durch Zinnchlorür und Kupferchlorür sehr leicht zu Molybdänblau reduziert, während Eisenchlorür keine Reduktion bewirkt. Die Bildung von Molybdänblau ist unter geeigneten Bedingungen so empfindlich, dass sich die Anwesenheit von 0,000001 g Zinnchlorür sofort und scharf erkennen lässt.

Bei Ausführung einer Bestimmung versetzt man die salzsaure Eisenchloridlösung bei ruhigem Sieden mit Zinnchlorürlösung, bis die Färbung der Lösung annähernd verschwunden ist. Alsdann bringt man einen Tropfen der Molybdänlösung in eine kleine Schale und fügt 1—2 Tropfen von der siedenden Lösung hinzu. Zeigt sich hierbei eine helle blaue Farbe, so ist die Reaktion beendet, anderenfalls muss man noch einen Tropfen Zinnchlorürlösung hinzugeben, wenigstens eine Minute sieden lassen und die Prüfung wiederholen.

Dieses Verfahren lässt sich auch zur Bestimmung des Zinns verwenden, wenn man die zu prüfende Zinnchlorürlösung mit einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt in geringem Überschusse versetzt. Der Überschuss der letzteren wird sodann mit einer zweiten Zinnchlorürlösung zurückbestimmt, deren Titer durch die Eisenchloridlösung festgestellt wird, immer unter Anwendung der Molybdänsäurelösung als Indikator.

Zur Herstellung der Molybdänsäurelösung löst man 1 g Molybdäntrioxyd in verdünnter Natronlauge, gibt Salzsäure in geringem Überschuss hinzu und verdünnt auf 200 cc. Das in überschüssiger Salpetersäure dargestellte gewöhnliche Reagens von molybdänsaurem Ammon, wird durch Zinnchlorür nur reduziert, wenn es frisch bereitet ist, es gewinnt diese Fähigkeit aber auch nach längerer Zeit sofort wieder, wenn man der Lösung auch nur eine Spur eines phosphor- oder arsen-, nicht aber eines antimonsauren Salzes hinzugibt.

Zur Bestimmung der Cyansäure in den Handelsecyaniden wird von O. Herting²⁾ eine genaue Methode mitgeteilt. In Betreff der Bestimmung des Cyans bezeichnet der Verfasser die von J. W. Mellor³⁾ empfohlene Arbeitsweise nach Denigès als die beste, dagegen kann er die von Mellor zur Bestimmung der Cyansäure benutzte Methode

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 2046.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie **14**, 585.

3) Diese Zeitschrift **40**, 17 (1901).