

Die Fähigkeit, derartige Dinitrosoprodukte zu bilden, kommt auch anderen secundären Schiff'schen Basen zu. So liefern das Sender'sche Propylidenanilin<sup>1)</sup>, sowie die Base aus *o*-Toluidin und Acetaldehyd Derivate, deren Analysen das Vorhandensein von 2 Nitrosogruppen ergaben.

### 557. Carl Friedheim: Zur maassanalytischen Bestimmung des Molybdäns und Vanadins.

(Eingegangen am 30. December.)

In Gemeinschaft mit H. Euler habe ich<sup>2)</sup> eine maassanalytische Bestimmungsmethode des Molybdäns ausgearbeitet, welche darin besteht, das Molybdat oder Molybdäntrioxyd im Bunsen'schen Apparate mit Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen, das (gemäss der Gleichung  $2 \text{MoO}_3 + 2 \text{HJ} = \text{Mo}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$ ) freigemachte Jod in Kaliumjodid zu absorbiren und in bekannter Weise mit Natriamthiosulfat zu titriren.

F. A. Gooch und Charlotte Fairbanks haben<sup>3)</sup> diesen Vorschlag einer Nachprüfung unterzogen, deren Ergebniss — kurz zusammengefasst — das ist, dass sich nur unter Innehaltung gewisser, von ihnen mitgetheilter Arbeitsbedingungen befriedigende Resultate erzielen lassen sollen.

Im Grunde genommen genügt es schon, darauf hinzuweisen, dass, wie aus den in meiner früheren Mittheilung niedergelegten Zahlen hervorgeht, bei meiner Methode sich die Fehler zwischen — 0.09 und + 0.36 pCt. bewegen (und nicht, wie Gooch und Fairbanks mittheilen, zwischen + 0.05 und 1.13 pCt.), während die genannten Autoren beim Arbeiten nach ihrer Abänderung Fehler von — 0.14 bis + 0.45 pCt. erhalten, um festzulegen, dass sich nach der vorgeschlagenen Modification sicher nicht besser, wenn nicht schlechter arbeiten lassen muss. Da aber, worauf ich schon früher aufmerksam gemacht habe, meine Methode allgemeinerer Anwendung fähig ist, und ich deswegen jede nicht begründete Erschwerung der Ausführung derselben vermieden sehen möchte — und eine solche bedeuten die nun gemachten Vorschläge — muss ich doch auf einige Ausführungen von Gooch und Fairbanks hier näher eingehen.

Die bei der Behandlung von Molybdäntrioxyd mit Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure frei werdende Jodwasserstoffsäure wird natürlich, soweit sie nicht durch das Molybdäntrioxyd selbst oxydirt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2033.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2065.

<sup>3)</sup> Z. anorg. Chem. 13, 101.

wird, durch den Sauerstoff der Luft leicht zersetzt werden können, was selbstverständlich eine vergrösserte Jodausscheidung in der Vorlage bedeuten würde. Hierauf wurde ausdrücklich in der früheren Mittheilung hingewiesen, denn in derselben heisst es, wie folgt:

»Wir haben gefunden, dass sich diese Bestimmungsart<sup>1)</sup> unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaassregeln, viel schneller und ebenso genau im Bunsen'schen Apparat, also durch Destillation der Substanz mit Kaliumjodid und Chlorsauerstoffsäure durchführen lässt.

Erhitzt man aber das Gemenge der genannten Substanzen schnell, so wird in der Vorlage — jedenfalls deswegen, weil die entweichende Jodwasserstoffsäure sich mit dem Sauerstoff der im Kolbenhalse bezw. Retortenbauch enthaltenen Luft theilweise umsetzt, — zu viel Jod ausgeschieden (auf  $\text{MoO}_3$  nach obiger Gleichung umgerechnet werden 101—103 pCt. des angewendeten Trioxyds gefunden). Arbeitet man aber in der Art, dass man, bevor Jodwasserstoffsäure entweicht, die Reduction der Substanz bewirkt, d. h. füllt man nach Möglichkeit den über der Flüssigkeit befindlichen Raum mit Joddämpfen an, was durch sehr langsames Anwärmen des Kolbeninhaltes und möglichst kurzes Kochen gelingt, so findet man die theoretische Menge Jod.

Demgemäss ergibt sich für die Ausführung der Methode die folgende Arbeitsweise:

0.2—0.3 g des Molybdat's werden im Zersetzungskolben des Bunsen'schen Apparates mit ca. 0.5—0.75 g Kaliumjodid und soviel Chlorsauerstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.12 versetzt, dass die Flüssigkeit etwa  $\frac{2}{3}$  des Kolbens einnimmt. Nach Verbindung mit dem Ableitungsrohr und Einführung desselben in die Vorlage wird der Kolbeninhalt äusserst langsam erwärmt und erst dann zum Sieden erhitzt, wenn die Ableitungsrohre mit Joddämpfen möglichst angefüllt ist, und eben die Gefahr des Zurücksteigens eintritt. Ist das Jod vollkommen ausgetrieben, d. h. sind keine rothen Dämpfe mehr sichtbar, und ist die Lösung hellgrün gefärbt, so wird die Destillation sofort unterbrochen, und das vom Kaliumjodid in der Vorlage absorbirte Jod mit Natriumthiosulfat titirt.«

Wenn Gooch und Fairbanks<sup>2)</sup> diese Angaben mit den Worten wiederholen »dass der Kolben zu  $\frac{2}{3}$  gefüllt werden soll« und fortfahren: »Zum Kochen wird die Lösung erst gebracht, wenn der Kolben ganz mit den schweren Dämpfen von Jod angefüllt ist, und dasselbe solange fortgesetzt, bis kein Jod mehr sichtbar ist, und die Flüssigkeit eine klare grüne Farbe angenommen hat«, so haben sie offenbar ganz übersehen, dass von mir besonderer Werth auf den Ausschluss von Luft bezw. auf das Nichtzusammenkommen von Luft und Jodwasserstoff gelegt worden ist.

So kommt es nun, dass sie empfehlen, die ganze Operation in einem Strom luftfreier Kohlensäure zu bewirken, wozu natürlich statt

<sup>1)</sup> Nämlich eine ältere Methode von Mauro und Danesi (s. diese Berichte 28, 2065)

<sup>2)</sup> l. c. S. 104.

des einfachen, bequemen Bunsen-Apparates<sup>1)</sup> ein ungleich complicirter Destillationsapparat erforderlich ist, der, weil er eben eine grössere Capacität hat, natürlich grössere Fehler ergeben muss, falls man nicht mit Kohlensäure arbeitet. Dass sich beim Arbeiten damit auch keine besseren Resultate erzielen lassen, wurde schon oben erwähnt.

Aber auch ein weiterer Grund, den Gooch und Fairbanks für die Nothwendigkeit der Abänderung meiner Methode angeben, ist nicht stichhaltig. Sie halten es nämlich für nothwendig, die zu zersetzende Lösung während der Operation von einem bestimmten Anfangsvolumen auf ein bestimmtes Endvolumen zu verdampfen und, sobald letzteres erreicht ist, dieselbe zu unterbrechen. Bewogen werden sie zu dieser Arbeitsweise, weil es nicht genügt, anzugeben, dass das Kochen unterbrochen werden soll, wenn die Lösung eine klare grüne Farbe angenommen hat, und wenn kein jodfarbener Dampf mehr übergeht, denn die grüne Farbe der Lösung entsteht sehr langsam und wir (G. u. F.) konnten im Rückstand noch lange Jod nachweisen, nachdem die grüne Farbe sich vollkommen entwickelt hatte.

Letzteres trifft allerdings unbedingt zu, hat aber mit der Reduction des Molybdäntrioxys garnichts zu thun, sondern ist darauf zurückzuführen, dass, wenn man den Kolbeninhalt zur Prüfung mit der Luft in Berührung bringt, sich sofort die vorhandene Jodwasserstoffsäure oxydirt. Je länger man solche Lösung bei Luftzutritt mit Schwefelkohlenstoff stehen lässt, um so intensiver färbt sich derselbe, während bei Luftabschluss dies nicht eintritt.

Das Eintreten der Grünfärbung und das Verschwinden der Jodfärbung giebt scharf, wie aus meinen früher mitgetheilten Resultaten<sup>2)</sup> ersichtlich ist, das Ende der Reaction, auch für Substanzen deren Molybdängehalt nicht bekannt ist, wieder und bietet einen sichereren Anhaltspunkt für dasselbe als das Einkochen der Lösung auf ein bestimmtes Volumen — welches doch nur für die von Gooch und Fairbanks innegehaltenen Gewichtsmengen passt und sich auf Substanzen, deren Molybdängehalt unbekannt ist, nicht ohne Weiteres übertragen lässt. —

Im Zusammenhang mit diesem ist ein weiterer von den genannten Autoren gemachter Vorschlag zu erörtern. Es ist bekannt, dass Vanadinpentoxyd quantitativ durch Kaliumbromid und Chlorwasserstoffsäure zu Tetroxyd reducirbar ist und dass durch Auffangen des freiwerdenden Halogens in Kaliumjodid und Titration des ausgeschiedenen Jods eine vorzügliche maassanalytische Bestimmungsmethode des Vanadins geschaffen werden kann (Holverscheidt's Methode). In Gemeinschaft

<sup>1)</sup> Modification v. Finkener mit Glasschliff (diese Berichte 18, 2065.)

<sup>2)</sup> Man vergl. auch die zahlreichen bei der praktischen Anwendung der Methode erhaltenen Werthe von Euler; Dissertation, Berlin 1895.

mit Euler habe ich nun nachgewiesen, dass man durch Kochen von Vanadinpentoxyd mit Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure gleichfalls die Reduction fast quantitativ bis zum Vanadintetroxyd treiben kann, während bei Zusatz von syrupöser Phosphorsäure quantitativ Vanadintrioxyd entsteht. Natürlich haben wir dieses Verhalten nicht etwa zu einer maassanalytischen Untersuchung reiner Vanadate benutzt — dazu liegt gar kein Grund vor, da die Kaliumbromidmethode weit einfacher, bequemer und zuverlässiger ist<sup>1)</sup>. Nun schlägt Ph. E. Browning<sup>2)</sup> vor, diese Reductionsmethode so zu ändern, dass man unter bestimmten Bedingungen im offenen Gefäss die Reduction des Vanadats mit Kaliumjodid und Schwefelsäure bewirkt, nach dem Fortkochen des Jods die Lösung mit Alkalioxydhydrat fast neutralisirt, mit Weinsäure und Bicarbonat versetzt und die Menge des in Lösung befindlichen Vanadintetroxydes mit titrirter Jodlösung unter Rücktitration mit arseniger Säure ermittelt.

Als Vorzug vor der so bequemen Destillationsmethode wird nur angegeben, »dass der complicirte Destillationsapparat überflüssig sei«. Dem ist wohl entgegenzuhalten, dass die Handhabung des compendiösen Bunsen-Apparates die denkbar bequemste ist, dass der Ersatz einer glatten Titration mit Thiosulfat durch eine solche mit zwei titrirten Lösungen — in einer noch dazu an sich blaugefärbten Flüssigkeit — keinen Fortschritt bedeutet, und dass schliesslich bei der Browning'schen Methode die Bestimmung der Basen (z. B. des Bleis und Baryums) in dem Destillationsrückstande unmöglich gemacht bzw. ungeheuer erschwert wird.

Genau dieselben Einwände müssen aber auch gegen eine weitere von Gooch und Fairbanks vorgeschlagene Abänderung meiner Molybdänbestimmungsmethode, die darin besteht, das Molybdat im offenen Gefäss zu zersetzen und nach Browning zu titriren, gemacht werden. —

In einer weiteren Arbeit<sup>3)</sup> empfiehlt schliesslich Ch. Fairbanks, den Phosphorgehalt des gelben phosphormolybdänsauren Ammons indirect dadurch zu bestimmen, dass der Molybdängehalt der Verbindung nach der Gooch-Fairbanks-Browning'schen Methode ermittelt wird. Es ist von der Verfasserin übersehen worden, zu erwähnen, dass von mir bereits die maassanalytische Bestimmung des Molybdäns in Phosphormolybdaten nach der von mir beschriebenen Methode empfohlen wurde, und dass ich damit die Hundeshagen'sche Methode der Titration der Gesamtsäure durch Alkalioxyhydrat verband<sup>4)</sup>,

<sup>1)</sup> Dieses Verhalten ist vielmehr von uns zu einer maassanalytischen Bestimmung von Vanadin und Molybdän nebeneinander benutzt worden. Vergl. diese Berichte 28, 2069 u. ff.

<sup>2)</sup> Z. anorg. Chem. 13, 113.

<sup>3)</sup> Z. anorg. Chem. 12, 117.

<sup>4)</sup> Vergl. diese Berichte 28, 2064, Anm. 3.

also gleichfalls die Phosphorsäure aus der Differenz bestimmte. Diese Methode hat jedoch nur für die Gesamtuntersuchung der sogenannten Phosphormolybdate Interesse<sup>1)</sup>; für die Bestimmung des Phosphorgehaltes der gelben Verbindung ist die gewichtsanalytische Bestimmung nach Finkener bezw. die maassanalytische nach Hundeshagen-Pemberton weit einfacher und bequemer als die von Ch. Fairbanks vorgeschlagene.

Neue analytische Methoden können an die Stelle älterer, erprobter nur treten, wenn sie vor denselben Vorzüge besitzen, sei dies nun in Bezug auf Genauigkeit oder Einfachheit der Ausführung. Dies trifft für keinen der hier besprochenen Vorschläge zu.

Wissenschaftl.-Chem. Laboratorium, Berlin N., December 1896.

### 558. H. Thoms: Ueber das Onocerin.

[Mittheilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. December vom Verfasser.)

Mit der chemischen Untersuchung der Bestandtheile der Hauhechelwurzel, der Wurzel von *Ononis spinosa* L. (Papilionaceae) beschäftigt, bin ich einem Körper begegnet, welchen Hlasiwetz<sup>2)</sup> bereits angetroffen und unter dem Namen Onocerin beschrieben hat. Verfährt man zur Gewinnung des Ononins, des Glycosides der Ononiswurzel, nach der Reinsch'schen Methode<sup>3)</sup>, so bleibt dem Präparat das Onocerin in mehr oder minder grosser Menge beigemischt. Die im Handel erhältlichen Ononine sind daher meist mit dem Onocerin verunreinigt. So konnten in einem von einer süddeutschen chemischen Fabrik bezogenen Ononin gegen 10 pCt. Onocerin nachgewiesen werden. Man trennt die beiden Körper durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin das Onocerin unlöslich ist.

Eine grössere Menge dieses Körpers stellte ich mir dar, indem ich Ononiswurzel mit 90 proc. Alkohol auskochte und die beim Erkalten der eingedickten Auszüge erhaltenen Abscheidungen mit 60 proc. Alkohol behandelte, wobei das Onocerin zurückblieb. Es wurde durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Beifügung von Thierkohle in mikroskopisch kleinen farblosen Prismen erhalten. Die Löslichkeit des Onocerins in Alkohol ist eine sehr geringe; sie beträgt

<sup>1)</sup> Vergl. Friedheim, Z. anorg. Chem. 4, 275 und 6, 27.

<sup>2)</sup> A. d. Ber. der K. K. Akademie zu Wien Bd. 15, und Journ. prakt. Chem. 1855, 65, 419.

<sup>3)</sup> Buchner's Repert. d. Pharmacie 76, 12—78.18.