Für technische Zwecke lässt sich in der ammoniakalischen Lösung des Schwefelarsens der an Arsen gebundene Schwefel und somit auch dieses volumetrisch mit Silberlösung ermitteln.

Man neutralisirt die ammoniakalische Lösung sehr sorgfältig mit verdünnter Salpetersäure unter Zuhilfenahme von Dimethylanilinorange*) als Indicator, verdünnt stark und titrirt mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit neutralem chromsaurem Kali auch nach einigen Secunden nicht mehr gelb bleibt, sondern sich bräunt.

1 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung zeigt 0,0041 g Dreifach-Schwefelarsen an.

Die Methode Schäppi's setzt voraus, dass alles Arsen als Schwefelarsen zugegen ist und dass sich in dem Ammoniak neben Dreifach-Schwefelarsen kein Schwefel löst.

Wie H. Hager**) mitgetheilt hat, kommt das Arsen auch als arsenige Säure im Schwefel vor, in dieser Form würde es bei Anwendung des dem eben besprochenen Verfahrens der Bestimmung entgehen.

Nach den Versuchen R. E. O. Puller's***) ist der Schwefel, wenigstens unter gewissen Verhältnissen, in einer Auflösung von Schwefelarsen in Ammon etwas löslich. Sollte die ammoniakalische Lösung des Schwefelarsens auch hier Schwefel aufnehmen, so würde die Methode Schäppi's zu hohe Werthe liefern.

Zur Bestimmung der Wolframsäure neben Alkalien. Wolcott Gibbs†) hat gelegentlich seiner Untersuchungen der zusammengesetzten anorganischen Säuren die von Berzelius††) zuerst angegebene Trennungsmethode etwas abgeändert.

Er fügt zu der heissen, schwach salpetersauren Lösung der wolframsauren Alkalisalze salpetersaures Quecksilberoxydul in geringem Ueberschuss, dann Quecksilberoxyd,†††) bis das gelbe wolframsaure Quecksilberoxydul eine röthliche Farbe annimmt, welche auch nach dem Kochen nicht verschwindet. Das Aufkochen vor der Filtration bewirkt, dass sich der Niederschlag rasch absetzt und leicht filtriren und auswaschen

*) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 341.

) Pharm. Centralh. **15, 149; diese Zeitschrift **13**, 346.

) Diese Zeitschrift **10, 49.

†) American Chemical Journal **1**, 219.

††) Vergl. H. Rose, Handbuch der analyt. Chemie, 6. Aufl., vollendet von R. Finkener. Bd. II., pag. 346.

†††) Dargestellt durch Füllen von Quecksilberchlorid mit Natronlauge.

Fresenius, Zeitschrift f. analyt. Chemie. XXI. Jahrgang.

lässt. Der getrocknete Niederschlag wird durch vorsichtiges Erhitzen in Wolframsäure übergeführt.

Da der Niederschlag von wolframsaurem Quecksilberoxydul sehr voluminös ist und so das Vorhandensein nicht zu grosser Mengen Wolframsäure bedingt, hat der Verfasser weiter folgendes Verfahren — aber als weniger empfehlenswerth — mitgetheilt, welches die Abscheidung des wolframsauren Quecksilberoxyduls in compacter Form ermöglicht.

Man dampft nach der Fällung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ohne Zusatz von Quecksilberoxyd auf dem Wasserbad zur Trockne und erwärmt, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. Das so erhaltene wolframsaure Quecksilberoxydul hat die unangenehme Eigenschaft, dass es sehr fest an den Gefässen, einerlei ob aus Glas, Porzellan oder Platin, haftet und sich nur sehr schwierig zu weiterer Behandlung entfernen lässt.

Jules Lefort *) führt die Bestimmung der Wolframsäure so aus, dass er die mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung des wolframsauren Salzes mit einem geringen Ueberschuss einer wässrigen Auflösung von essigsurem oder schwefelsaurem Chinin fällt. Der entstehende weisse Niederschlag setzt sich beim Stehen ab und kann auf einem Filter gesammelt mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Den getrockneten Niederschlag gibt man in einen Platintiegel, glüht ihn und befeuchtet den Rückstand nach und nach tropfenweise mit Salpetersäure, um alles Chinin zu zerstören. Die nach neuem Glühen zurückbleibende Wolframsäure wird gewogen.

Die Methode soll genaue Resultate liefern.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure. R. Finkener **) hat eine Methode veröffentlicht, welche eine directe Berechnung des Phosphorsäuregehaltes aus dem Gewicht des phosphormolybdänsauren Ammonniederschlags erlaubt.

Bei der Fällung der Phosphorsäure sind folgende Bedingungen einzuhalten:

1. Die Lösung muss eine genügende Menge freier Salpetersäure enthalten. ***)

*) Journal de pharmacie et de chimie, September 1881. — Chem. News 45, 57.

**) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 11, 1638.

***) Die Menge der freien Salpetersäure muss ausreichen, um unter denselben Bedingungen bei Abwesenheit von Phosphorsäure die Entstehung eines Niederschlags zu verhindern.