über einer kleinen Flamme getrocknet und zur Wägung gebracht, bis Gewichtsconstanz erreicht war. In den Filtraten konnte keine irgendwie in Betracht kommende Menge von gelöstem Chromat nachgewiesen werden.

Beim Fällern in der Kälte ballte sich das Chromat nicht gut zusammen, so dass es mehrfach filtrirt werden musste. Diese Schwierigkeit lässt sich zwar durch Zusatz von Ammoniumnitrat vor der Fällung beseitigen, doch werden die besten Resultate erhalten, wenn man die Fällung in der Wärme vornimmt.

Es wurde auch versucht, das Thallium volumetrisch in der Weise zu bestimmen, dass man die Fällung mit einer bekannten Bichromatmenge ausführte, die im Filtrate vom Thallochromat vorhandene Chromatmenge ermittelte und dann aus der Differenz die an Thallium gebundene Chromsäure berechnete. Der Gehalt der Bichromatlösung und das im Filtrat vorhandene Chromat wurden hierbei nach der folgenden, von Ph. E. Browning¹⁾ früher mitgetheilten Methode bestimmt.

Das Filtrat vom Thallochromat, welches überschüssiges Alkalichromat enthielt, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit einer abgemessenen Menge von titrirter arseniger Säure versetzt; das Ganze blieb dann einige Augenblicke stehen, bis der Farbumschlag von gelb in bläulichgrün die erfolgte Reduction der Chromsäure anzeigte. Hierauf wurde bis zur deutlich alkalischen Reaction Kaliumbicarbonat zugesetzt, und die noch vorhandene arsenige Säure mit Jodlösung zurücktitrirt. Aus der Menge der zuerst oxydirten arsenigen Säure ergibt sich die im Filtrate vorhandene Chromsäure, welche von der ganzen Menge des angewandten Bichromats in Abzug zu bringen ist, um die an Thallium gebundene Chromsäure und somit die ursprünglich vorhandene Thalliummenge berechnen zu können.

Wegen des sehr hohen Atomgewichts des Thalliums ist die letztere Methode zwar nicht sehr genau, doch stimmen die Resultate einigermaassen mit denen der gewichtsanalytischen Methode überein.

Zur Bestimmung des Wolframs in Erzen theilt F. Bullheimer²⁾ seine Erfahrungen mit.

Die Bestimmung des Wolframs, welche in reinen oder gut aufbereiteten Erzen keine besonderen Schwierigkeiten bietet, ist in un-

¹⁾ Amer. Journ. of science **1**, 35.

²⁾ Chemiker-Zeitung **24**, 870.

reinen, geringwerthigen Erzen häufig dadurch erschwert, dass die begleitenden Mineralien sehr störende Bestandtheile enthalten. Als solche kommen besonders Arsen- und Phosphorverbindungen, sowie Zinn, Molybdän und Silicate in Betracht. Bullnheimer schlägt nun die folgende Analysenmethode vor, welche die Gegenwart der genannten Körper berücksichtigt und sich auch bei sehr geringwerthigen Erzen bewährt hat.

1—2 g fein gepulvertes Erz mischt man im Nickeltiegel mit 4 g Natriumsuperoxyd, steckt ein Stückchen Aetznatron¹⁾ (etwa 3 g) derart in die Mischung, dass dasselbe den Tiegelboden berührt, und erwärmt zunächst über ganz kleiner Flamme, bis das Ganze durchweicht ist. Hierauf erhitzt man mit voller Flamme unter beständigem Umrühren, bis die Schmelze dünnflüssig geworden ist und der Tiegelboden zu glühen beginnt. Wolframit schliesst sich so mit Leichtigkeit auf, während Zinnstein zum Theil unverändert zurückbleibt. Nach dem Erstarren der Schmelze bringt man den Tiegel sammt Inhalt noch heiss in ein mit Wasser versehenes Becherglas und spült nach erfolgter Lösung in einen 250 cc fassenden Messkolben über. Ist die Lösung durch Manganat grün gefärbt, so versetzt man mit Wasserstoffsuperoxyd bis zur Entfärbung. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke auf, filtrirt die Hälfte durch ein Faltenfilter ab und versetzt mit 20 g Ammoniumnitrat. Hat sich letzteres gelöst, so lässt man ruhig stehen, bis sich Kieselsäure und Zinnoxid abgesetzt haben, und gibt dann erst eine zur Fällung der eventuell vorhandenen Arsen- und Phosphorsäure genügende Menge von Magnesiumnitratlösung in kleinen Portionen unter Umrühren hinzu.

Sowohl das Ammonium-, wie auch das Magnesiumsalz sind als Nitrat anzuwenden, da Chlorid oder Sulfat beim späteren Fällern mit Mercuronitrat störend sind. Nach 6—12stündigem Stehen filtrirt man und wäscht den Niederschlag erst mit Ammoniak und dann mit Wasser aus. Es ist durchaus nothwendig, Kieselsäure und Zinnsäure sich vor dem Magnesiumzusatz erst absetzen zu lassen, da sonst der Niederschlag leicht wolframhaltig ausfällt. Die ammoniakalische Lösung wird nun mit Salpetersäure schwach sauer gemacht und, falls sie sich dabei

¹⁾ Der Zusatz von Aetznatron bewirkt, dass die Schmelze dünnflüssig wird, wodurch man leichter verhindern kann, dass sich auf dem Tiegelboden Theile festsetzen. Lässt man diese Vorsichtsmaassregel ausser Acht, so bekommt der Tiegel sehr bald Risse.

erwärmt hat, nach dem Erkalten mit 20—30 cc Mercuronitratlösung¹⁾ versetzt. Nach einigen Stunden stumpft man mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaction ab und lässt absitzen, bis die über dem dunklen Niederschlage stehende Flüssigkeit klar geworden ist. Man sammelt hierauf den Niederschlag auf einem Filter und wäscht denselben mit mercuronitrathaltigem Wasser gründlich aus. Wenn in der angegebenen Weise verfahren wird, geht der Niederschlag niemals durch das Filter, und es bleiben auch die Waschwasser klar. Nach dem Trocknen verascht man das Filter, erhitzt unter dem Abzuge über der Bunsen'schen Flamme und glüht dann heftig auf dem Gebläse unter Luftzutritt bis zur Gewichtsconstanz. War viel Molybdän vorhanden, was selten der Fall ist, so dauert es ziemlich lange, bis eine vollständige Verflüchtigung desselben eingetreten ist. Etwas rascher kommt man zum Ziel, wenn man nach dem erstmaligen starken Glühen mit Chlorammonium vermischt und dann, erst bei aufgelegtem Deckel und schliesslich im offenen Tiegel, wiederum heftig glüht.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure fallen F. M. Litterscheid und K. Feist²⁾ die Lösung des Sulfats mit einer abgemessenen Menge einer Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalt und bestimmen den Ueberschuss des Chlorbaryums, indem sie dasselbe nach der Ueberführung in Carbonat durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure ermitteln; hierbei können Baryumsulfat und Baryumcarbonat zusammen abfiltrirt werden.

Auf dem gleichen Princip beruht eine Methode, welche bereits Grützner³⁾ in seiner Arbeit »Ueber die Bestimmung des Senföls im Senfspiritus« veröffentlicht hat; Grützner bewirkt jedoch die Ueberführung des Chlorbaryums in Carbonat durch Fällung mit Natriumcarbonat, während Litterscheid und Feist die Abscheidung mit Ammoniumcarbonat vorziehen.

Die Methode setzt voraus, dass durch Ammoniumcarbonat fällbare Körper, sowie solche Säuren, welche hierbei Baryum abscheiden (Phosphorsäure, Oxalsäure) oder dasselbe in Lösung halten (Weinsteinsäure, Citronensäure) nicht vorhanden sind oder vorher entfernt werden.

1) 200 g Mercuronitrat werden in 20 cc concentrirter Salpetersäure und wenig Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst, die Lösung auf 1 l verdünnt und über Quecksilber aufbewahrt.

2) Archiv d. Pharmacie **237**, 521.

3) Archiv d. Pharmacie **237**, 188.