Minimum verdunstet und die so erhaltenen Flüssigkeitstropfen mit dem zur Untersuchung des Essigs auf freie Mineralsäuren empfohlenen Methylviolett prüft. Ein gleichzeitig auszuführender blinder Parallelversuch muss negativ ausfallen.

Bei Bestimmung des Holzschliffs hat Stockmeier nach der Methode von Godeffroy und Coulon¹⁾ stets über 100 Procent Holzschliff gefunden. Er bezeichnet daher diese Methode als unbrauchbar, was auch mit Versuchen und Beobachtungen von Finkener völlig übereinstimmt. Er prüft daher nach Herzberg's Vorgang,²⁾ indem er die Intensität der Rothfärbung des zu untersuchenden Papierses durch Phloroglucin und Salzsäure mit derjenigen von Normalpapieren mit bekanntem Holzschliffgehalt vergleicht. Die Herstellung dieser Normalpapiere durch Mischen von Lumpenfasern mit Holzschliff im eignen Laboratorium ist freilich eine lästige Arbeit.

Analyse des Eisens. Zur Bestimmung des Mangans in Eisensorten benutzt Gust. Weissmann³⁾ die bekannte, auch von Périllon⁴⁾ angewandte Methode der Ueberführung des Mangangehaltes in Uebermangansäure, sowie Titrirung der letzteren in folgender Form:

0,4 g Bohrspäne des Untersuchungsobjectes werden mit 30—40 cc einer Lösung, welche aus 10 Theilen concentrirter Salpetersäure, 10 Theilen Wasser und 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure besteht, versetzt; nach erfolgter Auflösung gibt man unter kräftigem Umschütteln 4—5 g chemisch reines Bleisuperoxyd⁵⁾ zu, kocht 2—3 Minuten und wiederholt diese

1) Diese Zeitschrift **28**, 738.

2) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 383.

3) Chemiker-Zeitung **12**, 205.

4) Berg- und Hüttenm. Ztg. **45**, 7. Am anderen Orte (ebend. **45**, 32) bestimmt Périllon das Mangan in Spiegeleisen und Ferromangan, indem er die mit Baryumcarbonat neutralisirte chlorwasserstoffsäure manganhaltige Lösung, welche nicht über 0,1 g Mangan enthalten darf, heiss mit Permanganatlösung versetzt, wobei sowohl das Mangan der Probe als eine entsprechende Menge des Permanganates als Superoxyd gefällt werden; die Permanganatlösung wird auf Manganlösung von bekanntem Gehalte eingestellt.

5) Dasselbe darf auf Weiss keine röthliche Färbung zeigen und kein Chlor enthalten. Im Gegensatz hierzu wendet H. C. Babbitt (Americ. chem. Journ. **9**, 58) zur Oxydation des Mangans nicht Bleidioxyd, sondern Mennige Pb_3O_4 an.

Operation noch einmal. Nun lässt man absetzen, filtrirt die Uebermangansäure durch ein Filter von gut ausgeglühtem Asbest mit Hülfe der Saugpumpe und wäscht den Rückstand durch Decantiren so lange, bis die über demselben stehende Flüssigkeit keine Rosafärbung mehr zeigt. Die gebildete Uebermangansäure wird titrimetrisch in bekannter Weise (mit Hülfe einer Lösung von 10 g schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon im Liter) bestimmt. Die ganze Operation erfordert höchstens 1 Stunde Arbeit und gibt bei Roheisen mit 2—3 Procent Mangan sehr gute Resultate; man muss jedoch schnell hinter einander arbeiten und zwar nicht in Räumen, welche dem Sonnenlicht ausgesetzt sind.

Ein ganz ähnliches Verfahren zur Mangan-Bestimmung haben T. E. Thorpe und F. J. Hambly¹⁾ nach dem Vorgange von Chatard veröffentlicht. Sie geben an, dass dasselbe genaue Ergebnisse gewinnen lasse für Mengen von 0,004 bis 0,008 g Mangan; für mehr als 0,01 g Mangan sei das Verfahren nicht mehr zuverlässig (gebe zu niedrige Resultate). Diese Angabe muss nach Lage der Sache auch für das fast ganz identische Verfahren von Weissmann gelten.

Leop. Schneider²⁾ führt das Mangan durch Wismuthtetroxyd in Uebermangansäure über, filtrirt durch Asbest und titrirt mit Wasserstoffsuperoxyd³⁾, von welchem zweckmässig 1 cc 3 mg Mangan entspricht.

Zur Herstellung der Lösung werden bei Stahl und manganarmen Roheisensorten 5 g in 100 cc Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht gelöst, dann kurze Zeit gekocht, nach dem Erkalten noch 100 cc Säure zugegeben und mit 10—20 g Wismuthtetroxyd einige Minuten digerirt. Bei manganreichen Eisensorten wird 1 g gelöst und mit 200—300 cc der Säure verdünnt. Erze und Schlacken, welche in Salpetersäure unlöslich sind, werden mit Salzsäure gekocht, der Rückstand mit Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen und mit Schwefelsäure abgeraucht. Von sehr manganreichem Spiegeleisen, von Ferromangan und Manganerzen wird 1 g gelöst, die Lösung auf 1 l verdünnt, je 200 cc dieser Flüssig-

¹⁾ Journal of the chemical society **304**, 182; Chemiker-Zeitung **12**, Rep. 92.

²⁾ Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen **36**, 608; Chem. Centralblatt **60**, I, 64.

³⁾ Bezüglich der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf die Sauerstoffverbindungen des Mangans vergleiche die Arbeiten von A. Gorgen (Comptes rendus **110**, 958).

keit mit 100 cc concentrirter Salpetersäure und darauf mit Wismuth-tetroxyd¹⁾ versetzt.

Zur schnellen Bestimmung von Mangan in Schlacken, Erzen und so weiter mischt Fr. G. Myhlertz²⁾ 0,5 der feinst gepulverten Probe sorgfältig mit 5 g eines Gemisches aus 3 Theilen Natriumcarbonat und 1 Theil Kaliumnitrat, schmilzt in einem Platintiegel, so dass die Masse ruhig fließt, behandelt die Schmelze nach dem Erkalten mit siedendem Wasser, fügt ohne zu filtriren etwa 3 cc Alkohol zu, wodurch alles Mangan als Superoxyd gefällt wird und filtrirt mit Hülfe der Saugpumpe. Der zur Entfernung der Nitrate dreimal mit Wasser gewaschene Niederschlag wird in die Schale zurückgebracht, in welcher die Schmelze gelöst war und in welcher sich noch Schmelztiegel und Deckel befinden. Das Ganze wird mit 100 cc titrirter Eisenoxydulsulfatlösung (siehe unten) bis zur Lösung behandelt und der Ueberschuss des Eisenoxyduls mit einer Lösung von Kaliumdichromat zurücktitirt.

Bei der Analyse siliciumreicher aber manganarmer Roheisensorten verursacht die Menge der gallertartig abgeschiedenen Kieselsäure Schwierigkeiten, welche C. Reinhardt³⁾ nach dem Vorgange von Belani⁴⁾ folgendermaassen zu überwinden sucht: 3—4 g Bohrspäne übergießt man im bedeckten, 250 cc fassenden Becherglase mit 30—40 cc Chlorwasserstoffsäure von 1,19 specifischem Gewicht, setzt etwas Kaliumchlorat zu, lässt erst in der Kälte einige Zeit einwirken und erhitzt dann auf einer Eisenplatte bis zur völligen Lösung, dampft auf 15—20 cc ein, verdünnt mit der doppelten Menge kalten Wassers und filtrirt durch ein Schleicher'sches Filter (12 cm) in einen 500 cc-Messkolben ab. Filtration und Auswaschen sind bald beendet. Zum Filtrate fügt man auf je 1 g Roheisen 5 cc Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht, kocht

1) Das Wismuth-tetroxyd wird erhalten, indem man einen Theil Wismuth-subnitrat mit einem Theil Kaliumchlorat und zwei Theilen Natriumhydroxyd in einer schmiedeeisernen Schale eine Stunde lang schmilzt, die erkaltete Schmelze bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit Wasser auslaugt, die zurückbleibende, aus Wismuthsäure und Natron bestehende Verbindung mit 5 procentiger Salpetersäure digerirt und den so erhaltenen dunkel rothbraunen Körper zuerst mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser auswäscht.

2) Journal of analytical chemistry 4, 267.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 108.

4) Stahl und Eisen 1886 No. 3, 1887 No. 10.

über dem Drahtnetz einige Zeit bis zur rein gelben Färbung, kühlt ab, neutralisirt mit Zinkoxydmilch bis zur Gerinnung des Eisenoxydhydrates, füllt auf, mischt, filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter und entnimmt 250 cc des Filtrates zur Manganfällung. Durch Kochen der mit Natriumacetat, Bromwasser und Zinkoxyd (etwa achtmal so viel Zinkoxyd als die vermuthliche Manganmenge in der zu fällenden Lösung beträgt) versetzten Lösung wird alles Mangan als Superoxyd, frei von Manganoxydul, gefällt.¹⁾ Der abfiltrirte Niederschlag wird mit einer bestimmten Menge Oxalsäurelösung²⁾ reducirt und der Ueberschuss der letzteren mit Permanganat zurücktitrirt.

Bei der Analyse manganreicher Puddel-, Thomas- und Spiegeleisen hat sich dagegen nach Reinhardt die Hampe'sche Chloratfällung³⁾ bewährt. Bekanntlich löst Hampe das Untersuchungsobject⁴⁾ in Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht⁵⁾ in einem Kölbchen von 300 bis 500 cc Inhalt und 14 cm langem Halse, verdünnt, filtrirt, kocht das Filtrat⁶⁾ bis zum Entweichen dicker weisser Dämpfe ein, und setzt in kurzen Pausen Kaliumchlorat in kleinen Dosen zu, bis intensiv grüne Dämpfe nicht mehr entweichen. Man kocht dann 5—10 Minuten, so dass

1) Meineke (Rep. d. analyt. Chemie 7, 54) bewirkt die Fällung des Mangans als Superoxyd durch Fällung mit Quecksilberoxyd und Brom. Die salpeter- oder schwefelsaure Lösung, in welcher neben Eisen das Mangan zu bestimmen ist, wird mit Zinkoxyd gefällt und auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Ein aliquoter Theil des Filtrates wird nun abwechselnd mit einer wässrigen Anreibung von Quecksilberoxyd und mit Bromwasser versetzt, so dass ersteres schliesslich in erheblichem Ueberschuss vorhanden ist. Die Fällung des Mangans tritt fast plötzlich ein. Der Niederschlag enthält Eisenoxyd und Zinkoxyd, ist aber frei von Manganoxydul.

2) Zweckmässig werden — nicht auf Vorrath, sondern zum jedesmaligen Gebrauche — 50 cc Normal-Oxalsäure mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) auf 250 cc aufgefüllt, andererseits 50 cc Permanganatlösung auf 200 cc verdünnt, und der Wirkungswerth dieser Flüssigkeiten gegen einander wird bestimmt.

3) Berg- und Hüttenmännische Zeitung 44, 328.

4) Von Ferromangan und Spiegeleisen 1 g, von manganärmeren Producten (Flusseisen, Stahl etc.) 5—10 g und mehr.

5) Je nach der Menge der Probe 20—100 cc; Graphit zurücklassende Proben werden in dem 20fachen Gewichte Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht gelöst.

6) Dieses Kochen findet bei siliciumreichen Eisensorten unter so starkem Stossen statt — selbst wenn man der Flüssigkeit Glasperlen zusetzt — dass hier Reinhardt's oben angeführte Methode vorzuziehen ist.

die ganze Fällung etwa 15 Minuten dauert, lässt das Kölbchen abkühlen, verdünnt mit kaltem Wasser, filtrirt durch ein gut anliegendes Filter aus bestem Papier, wäscht Kölbchen und Filter völlig mit Wasser aus, stellt den Trichter mit Niederschlag auf das Fällungskölbchen, durchsticht das Filter, spritzt den Niederschlag möglichst in das Kölbchen und bringt die letzten Reste desselben durch Auffliessenlassen einiger Cubiccentimeter titrirter saurer Eisenoxydulammonsulfatlösung¹⁾ zur Hauptmenge. Letztere wird dann mit der bezeichneten Lösung unter Luftabschluss (mit Bunsen'schem Ventil) in der Wärme völlig reducirt und der Ueberschuss an Eisen mit Chamäleon zurückgemessen. Kupfer, Zink, Nickel, Zinn beeinträchtigen die Fällung nicht. Bei Anwesenheit von Kobalt, Blei, Wismuth in grösserer Menge als Mangan muss der Niederschlag von Mangansuperoxyd nach dem Auswaschen nochmals in einem Gemisch von Salpetersäure und Oxalsäure gelöst und die Fällung mit Kaliumchlorat²⁾ wiederholt werden.

Fr. Julian³⁾ filtrirt nun das aus Stahl gefällte Mangansuperoxyd überhaupt nicht ab. Er setzt zur Lösung so viel Kaliumchlorat zu, bis die gelben Dämpfe verschwunden sind, vertreibt das Chlor durch Kochen, fügt Ferrosulfat zu und titirt den Ueberschuss desselben mit Permanganat zurück.

1) 71,4085 g Eisenammonsulfat werden mit 50 cc Schwefelsäure zu 1 l gelöst; 1 cc = 0,005 g Mangan; die gleichwerthige Chamäleonlösung aus 5,75475 g reinen Krystallen von KMnO_4 wird mittelst reiner Oxalsäure eingestellt, alsdann der Wirkungswerth der Eisenlösung gegen das Chamäleon bestimmt.

2) Schwefel- und Phosphorgehalte der Eisensorten beeinträchtigen die Genauigkeit der Methode nicht, dagegen würde Schwefelsäure in grösseren Mengen durch Bildung eines löslichen Manganoxysulfates störend wirken und daher durch salpetersauren Baryt entfernt werden müssen. Phosphorsäure schadet nur, wenn sie in verhältnissmässig grosser Menge und starker Concentration vorhanden ist. Salzsäure muss vor dem Zusatz des Kaliumchlorates durch Kochen mit überschüssiger starker Salpetersäure entfernt werden. Die Methode kann auch zur Bestimmung des Mangans in käuflichem Kupfer, Nickel, Kobalt und deren Legierungen unter einander und mit Zink und Zinn benutzt werden, nur muss man etwa unlöslich zurückbleibenden Kohlenstoff abfiltriren, das Filtrat stark eindampfen und dann mit Kaliumchlorat fällen, wobei ein Abfiltriren von Zinkoxyd nicht nöthig ist. Ueberhaupt ist die Methode von allgemeiner Anwendbarkeit.

3) Journal of analytical chemistry 2, 249; Chem. Centralblatt [3. F.] 19, 1400.

Zur Bestimmung des Phosphors in Stahl und Eisen empfiehlt M. A. v. Reis¹⁾ unter den von ihm vorgeschlagenen einheitlichen Verfahren für Eisenhüttenlaboratorien 0,5—1 g Roheisen in einer Schale mit 25 cc Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht zu behandeln, das Ganze zur Trockne zu verdampfen, die Säure durch Glühen zu entfernen²⁾, die abgekühlte Masse mit 10 cc concentrirter Salzsäure zu versetzen und bis zum Syrup zu verdunsten. Nunmehr werden 10 cc concentrirter Salpetersäure und nach einigen Minuten heisses Wasser zugefügt. Hierauf wird filtrirt und mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, der Ueberschuss mit Salpetersäure weggenommen und der kochenden Flüssigkeit werden 50 cc Molybdänlösung zugefügt. Nach halbstündigem Stehen bei 70—80° kann filtrirt und die Phosphorsäure des Niederschlages in bekannter Weise bestimmt werden. Das Verfahren ist ähnlich, aber etwas einfacher, als das von Sprenger³⁾ vorge-

1) Stahl und Eisen 1888, S. 93; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 193.

2) Es ist dies Glühen des Rückstandes besonders wichtig, weil ohne dasselbe zu wenig Phosphorsäure gefunden wird. Leop. Schneider (Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 34; im Sonderabdruck eingesandt) erklärt diese anerkannte, bisher aber nicht genügend aufgeklärte Thatsache dadurch, dass bei der Lösung des Eisens etc. in Salpetersäure zum Theil phosphorige Säure gebildet wird, welche erst durch Erhitzen des Trockenrückstandes in Phosphorsäure übergeführt wird. Es gelingt diese Ueberführung nach Schneider's Versuchen auch durch Zusatz von Chamäleon zu der heissen salpetersauren Nitratlösung, dagegen nicht vollständig durch Chromsäure. Meineke (Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 68; im Sonderabdruck eingesandt), welcher die Einflusslosigkeit des Mangans auf die Molybdänfällung der Phosphorsäure nachwies, empfiehlt zwar nach E. F. Wood's Vorgänge (diese Zeitschrift 25, 489) zur Oxydation des letzten Phosphorrestes Chromsäure, gibt aber in Uebereinstimmung mit P. Vorwerk an, dass bei hoch gekohlten Eisen die hierdurch bewirkte Oxydation nicht genüge. Er unterstützt dieselbe daher durch Zusatz verdünnter (1:1) Schwefelsäure zu der zu oxydirenden Lösung. Jedenfalls sind es nicht, wie man seither annahm, die aus dem Kohlenstoffgehalt des Eisens gebildeten Humussubstanzen allein, welche die Molybdänfällung der Phosphorsäure bei nicht geglühten Eisen-Nitrataufschlüssen beeinträchtigen. Auf die Mittheilungen Schneider's über die Bindung des Phosphors im Roheisen (an demselben Orte) kann hier nur aufmerksam gemacht werden. Dasselbe gilt von den einschlägigen Mittheilungen Cheever's (Stahl und Eisen 7, 180) und Howe's (Stahl und Eisen 8, 182).

3) Berg- und Hüttenmännische Zeitung 40, 471.

schlagene. Noch einfacher verfährt Périllon¹⁾, indem er 1 g Metallspäne mit der zur Lösung erforderlichen Menge Salpetersäure behandelt, die verdünnte Lösung filtrirt und die auf 100° C. erwärmte Lösung zu 30 cc einer auf 100° C. erwärmten Molybdänlösung²⁾ fügt, die Mischung noch eine Minute lang im siedenden Wasserbade belässt und dann die Menge des erhaltenen Niederschlages schätzt³⁾. Die Schätzung kann natürlich nur von einem in solchen Bestimmungen Geübten gemacht werden, soll aber bei einem Phosphorgehalt von 0,0015 g bis auf 0,0002 g genau ausfallen und bei Spuren von 0,0005 g eben so genau sein wie die chemische Bestimmung. Die Gegenwart von Kieselsäure würde diese Art der Bestimmung ausschliessen. Für genauere Bestimmungen führt Périllon jedoch eine maassanalytische Bestimmung des Molybdänniederschlages aus und verfährt in folgender Weise⁴⁾: 1 g Probe wird mit Salpetersäure von 24° Baumé behandelt, das Ganze zur Trockne verdampft, nach Zufügung einiger Tropfen Salzsäure (zur leichteren Lösung) mit 20—30 cc Salpetersäure von 24° Baumé kochen gelassen, nach vollständiger Auflösung

1) Berg- und Hüttenmännische Zeitung **40**, 7.

2) Man bereitet dieselbe folgendermaassen: In 250 g Ammoniak löst man 50 g Molybdänsäure, setzt dann 25 g Weinsteinssäure in wenig Wasser gelöst hinzu und giesst das Ganze in 375 g reine concentrirte Salpetersäure. Diese Lösung stellt man 2—3 Stunden lang in ein auf 100° C. erwärmtes Bad und filtrirt dann.

3) Die ursprünglich von Eggertz herrührende Methode der Schätzung des Phosphorgehaltes aus dem Volumen des Molybdänniederschlages ist von George W. Goetz nach einer Mittheilung von Wedding (Stahl und Eisen **7**, 118) durch Anwendung der Schleudermaschine verbessert und für Eisen, welche unter 0,12% Kohlenstoff enthalten, bewährt gefunden. v. Reis wendet diese Methode auch auf Eisencarburete an (Stahl und Eisen **9**, 1025 und **10**, 1059; Berg- u. Hüttenmännische Zeitung **50**, 28), doch muss ich hier bezüglich dieser ohne Abbildung der bezüglichen Apparate, beziehungsweise den Abdruck der Reis'schen Tabelle, doch nicht ohne Weiteres benutzbaren Angaben auf die Originale verweisen. Vergleiche auch die Mittheilungen von Karl Bormann (Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 638), G. Weissmann (Chemiker-Zeitung **13**, 1604) und C. Reinhardt (Chemiker-Zeitung **15**, 410). Diese Art der Bestimmung hat den grossen Vorzug, bei geeignetem Material in einer halben Stunde Ergebnisse gewinnen zu lassen.

4) Berg- und Hüttenmännische Zeitung **45**, 22.

filtrirt, das Filtrat auf 100° C. erwärmt, mit 30 cc Molybdänlösung¹⁾ versetzt und das Ganze an einer warmen Stelle bei Seite gestellt. Nach einer halben, höchstens einer ganzen Stunde, ist die Fällung vollendet. Man filtrirt den Niederschlag auf ein kleines Filter ab, ohne die am Gefäss haftenden Antheile zu entfernen, wäscht 3—4 mal mit möglichst wenig kaltem Wasser, wobei man jedesmal das Filter völlig abtropfen lässt, stellt den Trichter mit Niederschlag auf das Fällungsgefäss, löst den Niederschlag in einigen Tropfen Ammoniak und wäscht Alles in das Fällungsgefäss. Hat sich durch das Ammoniak etwas Eisenoxyd abgeschieden, so filtrirt man die Gasamttflüssigkeit nochmals durch das benutzte Filter. In der so erhaltenen Flüssigkeit wird nun die Menge des Molybdäns nach Reduction mit Zink und Schwefelsäure maassanalytisch durch Kaliumpermanganat bestimmt und aus dem Ergebnis dieser Bestimmung der Phosphorgehalt berechnet. Man nimmt diese Bestimmung genau so vor wie die Einstellung der Permanganatlösung, und zwar verfährt man zu letzterer in folgender Weise: 1 g sorgfältig gewaschenes und bei 100° C. getrocknetes Ammonium-Phosphormolybdat (aus Natriumphosphat mit Molybdänsäure) wird in der erforderlichen Ammoniakmenge gelöst und die Lösung auf 100 cc gebracht. 10 cc dieser Flüssigkeit werden mit 1—2 g reinem Zink und so viel Schwefelsäure versetzt, dass das Zink gut angegriffen wird. Man kocht alsdann, wobei die Flüssigkeit sich bräunt; nach 20 Minuten langem Kochen ist die Reduction vollendet²⁾. Nach beendeter Reaction trennt man durch Decantiren von dem überschüssigen Zink und titrirt heiss mit Permanganat³⁾. Die Lösung entfärbt sich nach und nach, und nach vollendeter Oxydation genügt ein Tropfen Permanganatüberschuss die Lösung rosa zu färben.

1) Diese Lösung wird erhalten, indem man 100 g Molybdänsäure in 400 g Ammoniak löst, 600 g Wasser zusetzt und das Ganze in 1000 g reine concentrirte Salpetersäure einfließen lässt. Die Mischung lässt man mehrere Tage lang in einem Wasserbade, welches nicht über 60° C. heiss sein darf, und filtrirt dann. 30 cc dieser Lösung genügen zur Fällung von 1 % Phosphor in 1 g der Probe; bei grösseren Gehalten muss man mit entsprechend grösseren Flüssigkeitsmengen arbeiten.

2) Ein äusseres Kennzeichen hierfür ist nicht zu beobachten.

3) 3,5 g reines Kaliumpermanganat zu 1 l Lösung; dieselbe Concentration wie bei den Manganbestimmungen nach Périllon.

Ist die zu untersuchende Probe stark arsenhaltig¹⁾, so muss das Arsen vor der Phosphorbestimmung beseitigt werden. Es geschieht dies, indem man mehrere Gramme der Probe mit Salpetersäure behandelt, zur Trockne verdunstet, mit Salzsäure aufnimmt, mit Wasser verdünnt und die Lösung bei 60° C. mit Schwefelwasserstoff sättigt. Das Filtrat dampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Salpetersäure wieder auf und fällt die Phosphorsäure wie oben angegeben. Den arsenhaltigen Niederschlag behandelt man mit kochendem Königswasser, verdunstet die Lösung und fällt die Arsensäure genau wie die Phosphorsäure, und zwar nach der ersten oben angegebenen (Schätzungs-) Methode. Die Bestimmung geschieht, wie bei der Phosphorsäure durch Titiren mit Permanganat.

Périllon wendet also die maassanalytische Bestimmung des Molybdänniederschlages an, Eggertz, Goetz und seine Nachfolger messen das Volumen des Molybdänniederschlages, Finkener²⁾, Meineke³⁾, Francken⁴⁾ und Andere wägen denselben, F. Osmond⁵⁾ schliesslich bestimmt ihn colorimetrisch. Löst man nämlich Phosphor-, Arsen- oder Kiesel-Molybdänsäure oder ihre Alkalisalze in einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür, so entsteht eine blaue Färbung, deren Intensität proportional ist der Menge des vorhandenen Molybdäns. Die blaue Farbe scheint von Molybdän-Molybdat herzuführen. Löst man Ammonium-Molybdat in einem starken Ueberschuss von Zinnchlorür, so geht die blaue Farbe rasch in Röthlichgelb über unter Reduction der Molybdänsäure zu Molybdänoxyd. Feste Molybdänsäure färbt sich mit Zinnchlorür schwarzblau, löst sich aber nicht eher, als bis sie — langsam — in Molybdänoxyd übergeführt ist, zu einer röthlichgelben Flüssigkeit. Der röthlichgelbe Ton beeinträchtigt die blaue Färbung der Doppelverbindungen der Molybdänsäure nicht. Diese Verhältnisse be-

1) Man ermittelt das Arsen, indem man 1—2 g der Probe mit verdünnter Salpetersäure behandelt, zur Trockne verdampft, mit Salzsäure löst, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak fällt. Den stark ausgewaschenen Niederschlag löst man in verdünnter Schwefelsäure und prüft diese Lösung im Marsh'schen Apparat.

2) Diese Zeitschrift 21, 566.

3) Ebendas. 26, 636.

4) Rev. univers.; durch Berg- und Hüttenmännische Zeitung 48, 44.

5) Bull. de la soc. chim. de Paris 47, 745.

günstigen die Genauigkeit einer colorimetrischen Bestimmung des phosphormolybdänsauren Ammons.

Zur Ausführung einer solchen bedient sich Osmond einer Lösung von 12 g krystallisiertem Zinnchlorür in 80 cc reiner Salzsäure, welche mit Wasser zu einem Liter aufgefüllt wird. Diese Lösung ist klar, wenn das Zinnchlorür nicht oxydirt ist.

Der in bekannter Weise erhaltene, durch Asbest (nicht durch Papier, welches die färbenden Bestandtheile energisch fixirt) abfiltrirte Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon wird nach dem Auswaschen auf dem Filter in einer genügenden Menge ¹⁾ Zinnchlorür gelöst und die Intensität der Färbung entweder mit Controlflüssigkeiten von bekanntem Gehalt ²⁾ oder mit Hülfe des Spectrophotometers von Crova bestimmt. Osmond bedient sich zum Vergleiche der Farbenintensitäten einer Anzahl gefärbter Gläser, welche bestimmten Typen entsprechen, und vergleicht die Intensität der Färbung bei den zu untersuchenden Flüssigkeiten mit diesen Gläsern, indem er die Dicke einer dem passenden Glase entsprechenden Flüssigkeitssäule bestimmt.

Zur Prüfung des Salipyrins löst J. Altschul³⁾ 3,26 g ($\frac{1}{100}$ Molecül) desselben in wenig Alkohol, welcher mit dem halben Volumen Wasser verdünnt ist, durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf und titirt nach Zusatz von einem Tropfen Phenolphthaleinlösung mit Normal-Alkali bis zur auftretenden Rothfärbung. Die verbrauchten Zehntel-Cubikcentimeter geben dann direct die Procente von salicylsaurem Antipyrin in der Salipyrinprobe an. Die Prüfung ist also eine alkalimetrische Säurebestimmung, welche dadurch ermöglicht wird, dass Antipyrin das Phenolphthalein nicht färbt.

Die Bestimmung des Kreosotes, besonders in pharmaceutischen Präparaten führt A. Schlicht⁴⁾ so aus, dass er aus der entsprechend hergestellten Lösung das Kreosot mit wassergesättigtem Aether ausschüttelt und aus der Menge und dem specifischen Gewicht der Aether-Kreosot-Lösung den Gehalt an Kreosot berechnet.

1) Auf 1 g zur Probe eingewogenes Metall verwendet man 100 cc Zinnchlorür.

2) Die Färbung derselben hält sich mehrere Tage.

3) Pharm. Centralhalle 33, 61.

4) Pharm. Zeitung 38, 63.