

Die von Divani¹⁾ angegebene Fällung der Wolframsäure aus der Lösung ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze durch salzsaure Stannochloridlösung ergibt keine günstigen Resultate, weil die Fällung unvollständig ist. Die Gegenwart von Molybdänsäure begünstigt dagegen die Abscheidung und lässt zuverlässige Ergebnisse erreichen. Nach Versuchen von Marbaker zeigen auch andere Salze, wie K_2SO_4 , K_2CrO_4 und $NaCl$ eine ähnlich günstige Wirkung. Die Bestimmung des Wolframs in Natriumwolframat lässt sich daher nach Zusatz von Chlornatrium in derselben Weise ausführen wie bei Gegenwart von Molybdän. Das Auswaschen des blauen Wolframoxys mit heissem Wasser, wie Divani vorgeschrieben hat, ist fehlerhaft, weil es Veranlassung zur Ausscheidung basischer Zinnsalze gibt, der Niederschlag muss mit heisser verdünnter Salzsäure ausgewaschen werden.

Über die Resultate einer gemeinschaftlichen Arbeit über die Bestimmung des Schwefels in Pyriten, über die Einzelheiten der Ausführung, die Fehlerquellen und das unter verschiedenen Bedingungen gefällte Baryumsulfat hat H. C. Moore²⁾ Mitteilungen gemacht. Die nach verschiedenen Abänderungen der Lunge'schen Methode in einer grösseren Reihe von Laboratorien bei gleichen Pyritproben erzielten Resultate zeigten in Übereinstimmung mit den bisher gemachten Erfahrungen erhebliche Abweichungen. Durch die Analyseergebnisse einiger Laboratorien wurden aber auch die früheren Angaben³⁾ bestätigt, dass sich bei der Methode eine Arbeitsweise befolgen lässt, welche durch einen Ausgleich der verschiedenen Fehler zu richtigen Resultaten führt. Die neuerdings festgestellten Fehlerquellen der Lunge'schen Methode liegen in dem Verlust an Schwefel, der sich vermutlich verflüchtigt oder infolge unvollständiger Oxydation im unlöslichen Rückstand bleiben kann. Die durch die Gegenwart von Ammoniumsalzen bedingten Fehler sind schon früher erkannt worden⁴⁾. Ein weiterer Fehler kann nach Beobachtungen von A. M. Smoot durch Mitfallen von Kalziumsulfat verursacht werden, wenn in dem untersuchten Pyrit Kalziumkarbonat oder ein anderes Kalziumsalz in erheblicherer Menge zugegen ist, und zwar wird bei der Fällung aus kalter Lösung weniger Kalziumsulfat von dem Baryumsulfat mit niedergedrungen als bei heisser Fällung.

Eine bessere Übereinstimmung der Resultate ergab die Methode von Allen und Bishop⁵⁾. Die Nachteile dieser Methode liegen in der allzugrossen Menge des Baryumsulfatniederschlags und den grossen Bechergläsern, in welchen die Fällung vorgenommen werden muss. Die Methode lässt sich jedoch sehr gut auch mit einer kleineren Einwage und unter Verwendung kleinerer Bechergläser ausführen. 0,5495 g der Probe

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. **52**, 49 (1913). — ²⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. **7**, 634 (1915). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. **45**, 42 (1906) und **50**, 184 und 186 (1911). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. **45**, 40 (1906) und **50**, 183 (1911). — ⁵⁾ Vergl. diese Ztschrft. **52**, 481 (1913).

wurden mit 6—8 *ccm* der Brom-Tetrachlorkohlenstoffmischung und hierauf mit 10 *ccm* Salpetersäure behandelt, alsdann verdampft und nach Zusatz von 10 *ccm* Salzsäure wieder abgedampft. Der Rückstand wurde mit 1 *ccm* konzentrierter Salzsäure und 50—100 *ccm* heissem Wasser aufgenommen, das Eisen mit 0,1 *g* Aluminiumpulver reduziert und hierauf filtriert und ausgewaschen. Dann wurde mit 2,4 *ccm* konzentrierter Salzsäure versetzt, auf etwa 640 *ccm* verdünnt und mit 50 *ccm* einer 5 %igen Chlorbaryumlösung kalt und ohne Umrühren gefällt. Weniger gute Resultate wurden erhalten, wenn die bei grosser Einwage erhaltene Lösung nach der Reduktion mit Aluminium auf ein bestimmtes Volumen gebracht und ein aliquoter Teil zur Bestimmung benutzt wurde. Zu empfehlen ist auch die Methode von Smoot¹⁾, bei welcher die Schwermetalle vor der Fällung des Baryumsulfats auf elektrolytischem Wege entfernt werden.

Die aus heisser und aus kalter Lösung gefällten Baryumsulfatniederschläge unterscheiden sich sowohl in ihrem Aussehen als auch in ihrer chemischen Zusammensetzung. Während der aus heisser Lösung, namentlich bei Gegenwart von Ammoniumsalzen, erhaltene Niederschlag sehr fein ist, erscheint der aus kalter Lösung nach Allen und Bishop abgeschiedene Niederschlag grob und kristallinisch. Beide Niederschläge enthalten gebundenes Wasser; der Gewichtsverlust der bei 130°C. getrockneten Niederschläge beim Glühen betrug bei kalter Fällung 2,02 %, bei heisser Fällung 0,48 %.

Zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds empfiehlt J. v. Bertalan²⁾ die Titration mit Stannochloridlösung. Die Methode besitzt neben grosser Zuverlässigkeit den Vorzug, dass sie auch bei Gegenwart organischer Zusatzmittel anwendbar ist. Man stellt aus der zu untersuchenden Wasserstoffsuperoxydlösung eine $\frac{n}{10}$ — $\frac{n}{5}$ Lösung her, versetzt 20 *ccm* derselben mit 25 *ccm* $n\text{-H}_2\text{SO}_4$, gibt 2 *g* KHCO_3 und darauf 20 *ccm* einer stark salzsauren Stannochloridlösung von etwa $\frac{n}{5}$ Konzentration hinzu und titriert die nicht oxydierte Stannochloridlösung mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung unter Anwendung von Stärke als Indikator zurück. 20 *ccm* der Stannochloridlösung werden unter gleichen Bedingungen auf die Jodlösung eingestellt und die Differenz der beiden Werte auf Wasserstoffsuperoxyd berechnet. 2 Atome Jod entsprechen 1 Molekül = 34,0 *g* H_2O_2 . Schwefelsäure und Kaliumhydrokarbonat werden der Wasserstoffsuperoxydlösung zugefügt, um einerseits die schädliche Wirkung des Luftsauerstoffs und des aus der Wasserstoffsuperoxydlösung entstammenden, übrig gebliebenen Sauerstoffs auszuschliessen und andererseits die trübende Hydrolyse zurückzudrängen. Die Stannochloridlösung wird zweckmässig in einer Flasche unter Zuleitung von Leuchtgas oder in einem Waldeck'schen³⁾ Apparate aufbewahrt, damit keine wesentliche Änderung ihres Titers stattfindet.

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 52, 483 (1913). — ²⁾ Chem. Ztg. 40, 373 (1916). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 51, 669 (1912).