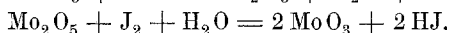
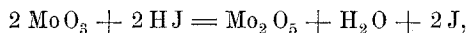


Bei Ausführung einer Bestimmung lässt man daher 5 cc der Säure aus einer Pipette in dünnem Strahl in annähernd $\frac{3}{4}$ l destillirtes Wasser, welches in sanfter, kreisender Bewegung gehalten wird, einfließen und zwar so, dass die Ausflussöffnung der Pipette sich dicht über der Oberfläche des Wassers befindet. Letzterem werden zuvor 50 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung und etwa 1 g Kaliumchlorat zugesetzt. Das Gemisch wird in geschlossener Glasstöpselflasche unter zeitweiligem Umschütteln 10 bis 15 Minuten sich selbst überlassen, dann mit Eisenalaun versetzt und der Ueberschuss der Silberlösung mit $\frac{1}{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung zurückbestimmt. Die Gehaltsberechnung der rauchenden Salpetersäure auf Untersalpetersäure ergibt sich aus den obigen Gleichungen.

Versuche des Verfassers, die Nitrite auf jodometrischem Wege zu bestimmen, indem man dieselben bei Gegenwart von freier Säure auf Jodkalium einwirken lässt, führten nicht zu brauchbaren Resultaten.

Ueber die Bestimmung des Phosphors in Eisenerzen nach der Methode von Charlotte Fairbanks¹⁾ macht Sahlbom²⁾ eine Mittheilung. Diese Methode gründet sich auf die Erfahrung, dass Molybdäntrioxyd (MoO_3) in saurer Lösung durch Jodwasserstoffsäure zu Mo_2O_5 reducirt und dieses in alkalischer Lösung von Jod wieder oxydirt wird. Die hierbei stattfindenden Reactionen werden durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht:



Das Phosphorammoniummolybdat hat nach Blair und Whitefield die Zusammensetzung: $24 \text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 3 (\text{NH}_4)_2\text{O}, 2 \text{H}_2\text{O}$ und enthält auf 100 Theile Molybdänsäureanhydrid 1,794 Theile Phosphor. Da der hohe Molybdänsäuregehalt den Verbrauch einer grossen Jodmenge bedingt, muss die Methode eine grosse Genauigkeit besitzen.

Zur Bereitung der von Fairbanks benutzten Molybdänlösung löst man 100 g Molybdänsäure in 400 cc Wasser und 80 cc concentrirtem Ammoniak und giesst die Lösung nach dem Filtriren in eine Mischung von 300 cc Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht und 700 cc Wasser. Diese Lösung ist sehr haltbar.

Bei Ausführung einer Bestimmung verfährt man zunächst in üblicher Weise, verdünnt die nach dem Verdampfen mit Salpetersäure erhaltene

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **13**, 117 (1896).

2) Teknisk Tidskrift; Berg- und Hüttenmännische Zeitung **56**, 83 (1897).

Lösung auf mindestens 150 cc und erhitzt im Kolben auf dem Wasserbade bis auf 85° C. Hierauf setzt man rasch 40 cc von obiger Molybdänlösung hinzu und schüttelt den Kolben 5 Minuten lang. Man filtrirt durch Asbest, bringt das Filter, nach dem Auswaschen mit 10 procentiger Salpetersäure, in einen Erlenmeyer'schen Kolben und spült den Fällungskolben mit einem Gemisch von 5 cc Ammoniak und 10 cc Wasser aus. Zur Lösung des Niederschlags werden 25 cc starke Salzsäure und 0,5 g Jodkalium zugesetzt und dann wird genau auf 25 cc eingekocht. Nach Zusatz von etwas Weinsäure neutralisirt man annähernd mit Natronlauge, gibt einen grossen Ueberschuss von Natriumbicarbonat hinzu und lässt schnell aus einer Bürette etwas überschüssige Jodlösung zufließen. Den Jodüberschuss titirt man nach einigem Stehen mit einer Lösung von arseniger Säure zurück. Das verbrauchte Jod verhält sich zu der vorhandenen Molybdänsäure wie 126,85:144. Der Analysenfehler erreichte bei den angeführten Phosphorbestimmungen selten 0,001 Procent.

Zur Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl bringt O. Herting¹⁾ die sogenannte Emmerton'sche Methode²⁾, welche bereits mehrfach modificirt worden ist, in folgender Abänderung zur Anwendung:

1 g Roheisen wird in 50 cc Salpetersäure von 1,135 specifischem Gewicht gelöst und zum Kochen erhitzt. Nach dem Zufügen von 20 cc einer Kaliumpermanganatlösung (8 g:1 l) wird 2 Minuten gekocht und nun aus einer Pipette tropfenweise eine gesättigte Kalium- oder Ammoniumoxalatlösung zugesetzt, um den braunen Mangandioxydniederschlag wieder vollständig in Lösung zu bringen. Man kocht nun weitere 2 Minuten, versetzt mit 5 cc Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht, rührt um und lässt eben absitzen. Nach dem Abfiltriren und zweimaligem Auswaschen des Rückstandes mit heissem Wasser gibt man, wenn die Temperatur des Filtrats auf 65—50° C. gesunken ist, dieses in ein Becherglas, welches 80—100 cc auf 50° C. erwärmte Molybdänlösung enthält. Man rührt eine Minute lang um und lässt die Fällung 10 bis 15 Minuten bei einer 60° C. nicht übersteigenden Temperatur stehen. Hierauf sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, spritzt denselben mit verdünnter Molybdänlösung zusammen und wäscht mit saurer Ammoniumsulfatlösung ($10 \text{ g } [\text{NH}_4]_2 \text{ SO}_4 + 20 \text{ cc H}_2 \text{ SO}_4$ in 1 l)

¹⁾ Chemiker-Zeitung **21**, 138 (1897).

²⁾ Diese Zeitschrift **31**, 71 (1892).