

werden alsdann nach Zusatz von etwas Lackmustinktur mit Salpetersäure neutralisiert, aufgeköcht und mit Quecksilberoxydulnitratlösung gefällt, die aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd enthält. Man erhält einige Zeit im Sieden, lässt absitzen, filtriert das Quecksilberwolframat ab und erhält nach dem Glühen reine Wolframsäure.

Eine Methode zur volumetrischen Bestimmung des Bleis gründet L. Moser¹⁾ auf die Unlöslichkeit des Bleijodats. Die Anwendbarkeit der Methode ist allerdings nur auf bestimmte Fälle beschränkt, da die Jodate der meisten Schwermetalle und auch das Baryumjodat schwer löslich sind. Das Verfahren wird sich namentlich dann empfehlen, wenn Blei in Form eines löslichen Salzes, als Azetat oder Nitrat vorliegt, und vielleicht wird es auch für die Analyse des technischen Bleizuckers einige Bedeutung besitzen.

Bei Anwendung der Methode versetzt man die Lösung des Bleisalzes, die essigsauer oder schwach salpetersauer sein kann, mit einer gemessenen Kaliumjodatlösung von bekanntem Gehalt, füllt auf ein gegebenes Volumen auf, schüttelt durch und lässt das gebildete Jodat sich absetzen. In einem aliquoten Teil der überstehenden, klaren Flüssigkeit titriert man den Kaliumjodatüberschuss unter Zusatz von Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure mit Thiosulfat zurück. Die erhaltene Zahl, umgerechnet auf Jodat, aufs Gesamtvolumen bezogen und von der ursprünglich zugesetzten Kaliumjodatkmenge subtrahiert, ergibt die für das Blei verbrauchten Jodationen und somit die Menge des vorhandenen Bleis, wobei man für 2 Moleküle Kaliumjodat 1 Atom Blei in Rechnung bringt.

Der Verfasser arbeitete mit $\frac{1}{10}$ -Normallösungen und erhielt bei Versuchen mit reinem Bleiazetat gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Gewichtsanalyse. Die Methode bewährte sich auch bei der Analyse des technischen Bleizuckers.

Zur Phosphorbestimmung in Eisen und Stahl eignet sich nach L. Fricke²⁾ das von F. Hundeshagen³⁾ für die Bestimmung des Ammoniumphosphormolybdat's angegebene Verfahren, nach welchem der ausgewaschene Niederschlag in Natronlauge gelöst und die überschüssige Lauge zurücktitriert wird. Hundeshagen hatte festgestellt, dass beim Auswaschen des aus salpetersaurer Lösung gefällten Ammonium-

1) Chemiker-Zeitung 30, 9.

2) Stahl und Eisen 26, 279.

3) Diese Zeitschrift 28, 141 (1889).

phosphormolybdat mit Ammoniumnitratlösung die 2 Moleküle Salpetersäure des Niederschlags eliminiert und durch neutrales Salz ersetzt werden; man gebraucht daher bei der Titration 2 Moleküle weniger Alkali, als bei dem mit salpetersaurer Lösung ausgewaschenen Niederschlag. Nach Fricke werden die beiden Säuremoleküle auch durch Auswaschen mit Wasser verdrängt, ohne dass, wie Hundeshagen behauptet, eine sonstige Veränderung des Salzes eintritt; das exsikkator-trockne Salz entspricht der Formel $(\text{NH}_4)_3 \text{PO}_4 \cdot 12 \text{MO}_3$.

Die Ausführung der Phosphorbestimmung gestaltet sich folgendermaßen: Man löst 1 g Stahl, beziehungsweise 0,1 g Roheisen (entsprechend 0,001 bis 0,003 g Phosphor) in Salpetersäure von 1,20 spezifischen Gewicht, erhitzt zum Sieden, fügt 15 cc Kaliumpermanganatlösung (20 g auf 1 l) hinzu, kocht 10 Minuten, löst die ausgeschiedenen Manganverbindungen in 20 cc Ammoniumchloridlösung (200 g auf 1 l) und dampft bis auf 30 bis 40 cc ein. Hierauf neutralisiert man mit Ammoniak und füllt die schwach saure Lösung in der Wärme mit 50 cc Molybdänlösung¹⁾. Nach dem Absitzen des Niederschlags filtriert man ab und wäscht mit kaltem Wasser aus. Da das Phosphormolybdat bei längerem Behandeln mit kaltem Wasser etwas löslich ist, nimmt man ein schnell laufendes Filter, damit der Niederschlag möglichst kurze Zeit mit dem Wasser in Berührung ist. In diesem Falle sind etwaige Verluste äusserst gering. Man wäscht aus, bis im Filtrat mit Rhodankalium keine Rotfärbung mehr zu bemerken ist. Der Niederschlag wird samt dem Filter in einem Erlenmeyer'schen Kolben durch Umschwenken in kaltem Wasser möglichst gleichmässig verteilt und in einer titrierten Natronlauge gelöst, von der 1 cc etwa 0,00025 g Phosphor entspricht. Man setzt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit einer Schwefelsäure von gleichem Gehalt zurück.

Nach der Umsetzungsformel entsprechen 46 Moleküle NaOH, beziehungsweise 23 Moleküle H_2SO_4 2 Atomen Phosphor. Um nun eine Schwefelsäure zu erhalten, von der 1 cc ungefähr 0,00025 g Phosphor entspricht, löst man 10 g konzentrierte Schwefelsäure von 1,84 spezifischem Gewicht in 1 l Wasser. Ist die in 10 cc dieser Schwefelsäure sich ergebende Menge Baryumsulfat m g und x die Menge Phosphor, die einem Kubikzentimeter dieser Schwefelsäure entspricht, dann ist $x=0,0011547 \cdot m$. Die Natronlauge wird auf diese Schwefelsäure eingestellt.

1) 1360 cc Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht, 120 g molybdänsaures Ammon und 420 cc Ammoniak von 0,96 spezifischem Gewicht.