

## Zur quantitativen Bestimmung des Arsen in roher, concentrirter Schwefelsäure.

Von

Georg Hattensaur,

Assistenten des k. k. General-Probiramtes in Wien.

Eine jener Fragen, welche mitunter in chemischen Untersuchungslaboratorien für Berg- und Hüttenwesen vorkommen, ist auch die, den Arsengehalt in concentrirter Schwefelsäure des Handels gewichtsanalytisch zu bestimmen.

Wenn auch die Beantwortung dieser Frage dem ersten Anscheine nach keiner besonderen Schwierigkeit zu unterliegen scheint, so wird trotzdem die praktische Ausführung dieser Bestimmung nicht ohne solche abgehen.

Der ziemlich schwankende Arsengehalt der rohen, concentrirten Schwefelsäure beträgt höchstens nur einige Zehntel Procent, häufig viel weniger. Man ist demnach gezwungen, in grösseren Mengen des Probematerials, hier einer auf einfache Weise nicht entfernbaren Säure, kleine Mengen Arsen zu suchen, was ohne Berücksichtigung des im Nachstehenden Mitgetheilten umständlich, zeitraubend und ungenau ist.

Bei der Durchsicht der einschlägigen Fachlitteratur nach einer zweckdienlichen Methode fanden sich wohl zahlreiche Abhandlungen und Vorschriften, welche sich mit der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Arsen befassen, sei dasselbe als arsenige Säure, als Arsensäure oder als ein Salz dieser Säuren in Lösung.

Es gehören hierher die ausführlichen Arbeiten von R. Bunsen (Liebig's Annal. 192, 305), B. Brauner und F. Tomicek (Mon. Chemie 8, 607), und im Anschluss an diese die Notiz von Le Roy W. Mc. Cay (Z. anal. 27, 632). In diesen Arbeiten sind alle jene Momente zusammengefasst, welche eine möglichst rasche und vollständige Fällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff bewirken.

Allein die zu den Versuchen benutzten arsenhaltigen Lösungen waren in einer dem jeweiligen Bedürfnisse des Experimentators geeigneten Concentration und Säuregrad hergestellt, und nicht wie in dem zu besprechenden Falle eine ausserordentlich stark schwefelsaure Lösung von minimalem Arsengehalt. Die oben angeführten Bestimmungsarten des Arsens lassen demnach im Stich.

Aber auch die gewöhnliche Vorschrift zur quantitativen Bestimmung des Arsens in conc. Schwefelsäure, welche im Allgemei-

nen dahin lautet, dass man die Säure entsprechend verdünnt, das sich dann hierbei abscheidende Bleisulfat abfiltrirt und dann in die so zum Theil von der Hauptmenge des gelösten Bleies befreite Flüssigkeit das Arsen durch Schwefelwasserstoff herausfällt, erwies sich bei der praktischen Ausführung als langwierig, zeitraubend und für kleine Mengen Arsen geradezu als ungenau.

Einerseits sind sowohl das in der grossen Flüssigkeitsmenge langsam erfolgende Absitzen des beim Verdünnen mit Wasser herausfallenden Bleisulfats, als auch das Abfiltriren des Niederschlages umständliche Arbeiten; anderseits ist die Abscheidung der geringen Mengen Blei als Sulfat beim blosen Verdünnen mit Wasser keine vollständige.

Es können dann dem sulfidischen Arsenniederschlage bei hinreichend starker Verdünnung andere aus saurer Lösung fallende Metallsulfide beigemengt sein, von denen das Arsen nachträglich zu trennen ist, abgesehen davon, dass bei einer solchen willkürlichen Verdünnung der zu untersuchenden Schwefelsäure der Analytiker es nicht in seiner Gewalt hat, in welcher Form das Arsen fällt, ob als reines Pentasulfid, als Trisulfid mit Schwefel gemischt oder als ein Gemenge aller drei Substanzen überhaupt.

Alle diese Übelstände können aber leicht dadurch vermieden werden, wenn man die von Fred. Neher (Z. anal. 32, 45) beobachtete Eigenschaft des Arsens, aus stark salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff rasch und vollständig gefällt zu werden, auf diesen speciellen Fall anwendet und derart modifizirt, dass man sich hierbei folgender durch mehrfache Versuche festgestellten Verdünnungsgrade bedient.

Die zur Untersuchung eingesandte rohe Schwefelsäure hatte bei Zimmertemperatur (22,5°) ein specifisches Gewicht von 1,815.

500 cc dieser Säure wurden unter Abkühlen mit 500 cc Wasser verdünnt, d. h. auf ein spec. Gew. von 1,46 (bei 15°) gebracht. Der so bereiteten Lösung wurden dann unter beständiger weiterer Abkühlung die Hälfte der auf die Dichte von 1,46 eingestellten Schwefelsäure, hier also 500 cc verdünnte Salzsäure (1:2) zugesetzt.

Es mag hierbei gleich bemerkt werden, dass auch, wie Fred. Neher (a. a. O.) beobachtet hat, ein grösserer Überschuss an Salzsäure die Fällung des Arsens in keiner Weise hindert. Es genügt jedoch die oben angeführte Salzsäuremenge vollkommen, das Blei vor dem Herausfallen einerseits als Bleisulfat, anderseits nachträglich durch den

Schwefelwasserstoff als Bleisulfid zu verhindern.

Die vorhandene Schwefelsäure wirkt eben durch ihre Hydratisirung als wasserentziehendes Mittel, sodass hierdurch der relative Salzsäuregehalt der Gesamtflüssigkeit steigt und sich den von Neher (a. a. O.) angegebenen Werthen nähert.

Wie ersichtlich, umgeht man bei dieser Art des Vorgehens einerseits das zeitraubende Absitzenlassen des Bleisulfatniederschlags und dessen nachherige lästige Filtration, anderseits wird das Gesamtblei durch den Schwefelwasserstoff in dieser stark sauren Lösung nicht gefällt.

Nach bewerkstelligter Mischung wird die Flüssigkeit, welche möglichst kühl gehalten wurde, einem raschen Strome von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt. Die anfänglich klare Lösung trübt sich alsbald, und nach etwa 30 bis 45 Minuten hat sich ein schön gelber und flockiger Niederschlag von Schwefelarsen abgesetzt.

Man leitet dann weiter noch etwa  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde Schwefelwasserstoff ein und kann dann sofort den Niederschlag abfiltriren, da die Verdünnung der Säure derart gewählt ist, dass das Filtrat das Filterpapier nicht angreift. In dem mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser bis zum Verschwinden jeder sauren Reaction gewaschenen Niederschlag war entsprechend den Beobachtungen Neher's (a. a. O.) Blei nicht nachweisbar, wiewohl der mit 0,0545 Proc. gefundene Blei-gehalt der untersuchten Säure 10 mal so gross ist als der mit 0,0051 Proc. bestimmte Arsengehalt.

Der unter obigen Umständen gefällte Arsenniederschlag besteht nach den Angaben von Brauner und Tomicek (a. a. O.) und Neher (a. a. O.) aus reinem Arsenpentasulfid. Es unterliegt somit dessen quantitative Bestimmung keiner weiteren Schwierigkeit.

Entweder verfährt man nach dem Vorschlage Neher's (a. a. O.), welcher das Filtriren, Auswaschen und Wägen des Arsenpentasulfidniederschlags in einem Gooch'schen Tiegel aus Platin oder Porzellan vornimmt, wobei ein Auswaschen des Niederschlags, nachdem die letzten Spuren Schwefelwasserstoff und Säure durch Wasser entfernt worden sind, zur Beseitigung der geringen Mengen beigemengten Schwefel, mit heissem Alkohol allein empfohlen wird, oder man führt mangels eines Gooch'schen Tiegels nach dem Vorschlage von H. Rose (dessen Handbuch der anal. Chem. 6. Aufl. Bd. 2, S. 391) den Schwefelarsenniederschlag durch Oxydation in Arsensäure über. Dies

geschieht am besten dadurch, dass man das auf dem Filter befindliche Schwefelarsen durch directes Aufspritzen von verdünnter Ammoniakflüssigkeit (1:2) löst, diese Lösung, welche etwa 20 cc ausmacht, in einem entsprechend grossen Porzellantiegel eindampft und dann durch Salpetersäure in bekannter Weise zu Arsensäure oxydirt.

Das directe, leicht von Statten gehende Lösen des Schwefelarsens auf dem Filter ermöglicht eine gleichzeitige Trennung desselben von den geringen Mengen etwa mitgefallenen Schwefels. Die weitere Überführung der Arsensäure selbst in wägbare Form, etwa in arsensaure Magnesia nach den Vorschlägen von H. Rose (a. a. O. S. 390), Wittstein (Z. anal. 2, 19) und Puller (das. 10, 63) kann als bekannt vorausgesetzt werden.

Bei der grossen in Arbeit genommenen Substanzmenge von 500 cc Säure, was bei einer durchschnittlichen Dichte von 1,8 ungefähr 900 g gleichkommt, erhält man selbst bei dem zur Beobachtung gelangten geringen Gehalt von 5 Tausendstel Proc. Arsen noch Auswagen an arsensaurer Magnesia, hier 96 mg, welche auf jeder nur einigermaassen empfindlichen Wage ausgewogen werden können.

Derartig ausgeführt, gehört die quantitative Bestimmung des Arsens in roher, conc. Schwefelsäure zu einer der expeditivsten, welche sich, ein directes Auswägen des Arsenpentasulfidniederschlags vorausgesetzt, leicht in 3 bis 4 Stunden ausführen lässt.

### Bestimmung der Parasulfanilsäure.

Von

Dr. Karl Brenzinger.

Mittheilung aus dem analyt. Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Comp.

Vor Kurzem ist eine Arbeit von Vaubel (Journ. pr. Ch.) erschienen, welche die Einwirkung von nascirendem Brom auf einige Benzolderivate zum Gegenstande hat. Schon längere Zeit vor dem Erscheinen der eben citirten Abhandlung war die vorliegende Arbeit fertiggestellt. Aus der betreffenden Arbeit von Vaubel lässt sich nicht entnehmen, inwieweit die angegebenen Reactionen für quantitative Bestimmungen anwendbar sind.

Die von mir angeregte Bestimmungsmethode gründet sich auf die sehr leichte und glatte Abspaltbarkeit der Sulfogruppe der Parasulfanilsäure mittels Brom, einerlei-