

gegenüber wettbewerbsfähig sein, wenn sie überhaupt lebensfähig bleiben soll. Dies kann sie aber nur, wenn sie sich unbeengt von bürokratischen Einrichtungen, die jeder Staats- oder städtische Betrieb nun einmal mit sich bringt, im freien Wettbewerb weiterentwickeln kann.

„Der Beamte tut seine Pflicht von 9 bis 1, mehr tut er nicht.“

Mit Beamten, die nur während der Bureaustunden ihre Pflicht tun, hat die chemische Industrie ihre Vormachtstellung auf dem Weltmarkt nicht errungen und kann sie erst recht nicht wiedergewinnen. Sie hat Männer nötig, die ihr ganzes Können und ihre ganze Arbeitskraft unermüdet ihrem Unternehmen widmen. Diese Mitarbeiter sind natürlich nicht mit einem Beamtengehalt zufrieden, sie wollen an den wirtschaftlichen Erfolgen ihrer Arbeit beteiligt sein. Das liegt nun einmal in der menschlichen Natur, und wenn die Verstaatlichung durchgeführt und der Anreiz des Mehrverdienstes fortfallen würde, so würde sich bald zeigen, daß die Forschung ihrer Chemiker, der die chemische Industrie in erster Linie ihre großen wirtschaftlichen Erfolge verdankt, stark zurückgeht, und daß gerade die besten und fähigsten Köpfe ins Ausland wandern, wo sie sich frei entfalten können und nach ihren Leistungen, nicht nach ihrem Dienstalter, bezahlt werden.

Ich bin daher im Gegensatz zu dem Verfasser der Überzeugung, daß kein Erwerbszweig sich weniger für die Sozialisierung eignet als die chemische Industrie, und was die Beamten der Farbenfabriken in ihrer Eingabe von der Farbstoff- und Heilmittelindustrie sagen, trifft in vollem Maße auf die ganze deutsche chemische Industrie zu: „Eine Verstaatlichung dieser Betriebe wäre das radikalste und sicherste Mittel, diese Musterstätten deutscher Arbeit in kürzester Zeit völliger Verödung entgegenzuführen.“

Um Mißverständnissen zu begegnen, erwähne ich noch, daß ich nicht Besitzer, Direktor, Angestellter oder Aktionär einer chemischen Fabrik bin. Ich bin ein unabhängiger Chemiker, der fast 30 Jahre in der chemischen Industrie in leitenden Stellen tätig war und dem der Wiederaufbau dieser Industrie und unseres Vaterlandes am Herzen liegt.

Dr. F. M.

Zusatz der Schriftleitung.

Wir erachten es für dringend erwünscht, den vorstehenden Aufsatz eines Chemikers über die Frage, ob die chemische Industrie reif zur Sozialisierung sei, den Lesern unserer Zeitschrift mitzuteilen, damit sie, jeder an seiner Stelle, dafür wirken können, daß diese Gefahr für die deutsche chemische Industrie und die deutsche Volkswirtschaft abgewendet wird.

Dem Verfasser hat das Heft 1 der „Sozialistischen Monatshefte“ mit der „fachmännischen Untersuchung“ von Heinrich Lux nicht vorgelegen, sonst würde er sicher beachtet haben, daß gleich nach dieser Untersuchung ein Artikel über den synthetischen Kautschuk abgedruckt war, in dem ausgeführt wird, daß die technische Durchführung dieser Synthese, die während des Weltkrieges in mancher Beziehung für uns von großer Bedeutung gewesen sei, nach Friedensschluß hinfällig würde, da der Naturkautschuk in solchen Mengen und zu so billigen Preisen zu haben sei, daß der künstliche Kautschuk damit nicht in Wettbewerb treten könne. Die Millionen, welche die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. dafür aufgewandt hätten, seien somit verloren. Wir wollen zu der Frage, ob dieses „fachmännische Urteil“ über die Aussichten des künstlichen Kautschuks zutreffend ist, durchaus nicht Stellung nehmen. Wir weisen nur darauf hin, daß dieser Aufsatz den besten Beweis gegen die in dem vorhergehenden Aufsatz vorgebrachte Behauptung bildet, unsere chemische Industrie bente das Publikum in räuberischer Weise aus. Woher sollen denn unsere Fabriken die Mittel nehmen, um so große und schwere Aufgaben anzupacken, wenn sie nicht an anderen Produkten entsprechend gewinnen? Es kommt noch hinzu, daß nicht nur Millionen an Kapital aufgewendet worden sind, sondern auch die intensive Arbeit einer großen Zahl von hervorragend tüchtigen Chemikern, die nicht geringer einzuschätzen ist als das verbrauchte Geld.

Wir weisen auch noch darauf hin, daß die Badische Anilin- und Sodafabrik, wie man sagt, 20 Millionen M und zehnjährige harte Arbeit aufgewendet hat, bis ihr das Problem der Herstellung von künstlichem Indigo geglückt war. Auch in diesem Fall hielten die meisten Fachleute die Lösung der Aufgabe, das Naturprodukt zu verdrängen und künstlichen Indigo billiger herzustellen als Naturindigo, für aussichtslos. Eine sozialisierte Fabrik oder auch nur eine Fabrik, in der ein Betriebsrat ausschlaggebende Stellung besitzt, würde zweifellos von vornherein an solche anscheinend aussichtslosen Unternehmungen nicht herangegangen sein.

R.

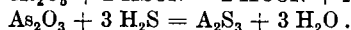
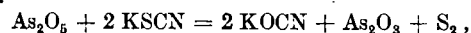
Beiträge zur Gewichtsanalyse XI¹⁾.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 12./3. 1919.)

XIII. Bestimmung der Arsensäure.

1. Bestimmung als $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}_2$. Wird eine mit Salzsäure gehörig angesäuerte Arsensäurelösung mit Ammoniumrhodanid versetzt, dann bis zum Kochen erhitzt, so gelangt Schwefel und Arsentrisulfid zur Abscheidung. Dieses, vom Apotheker Bonsels in Kiel erdachte Verfahren der Arsenabscheidung²⁾ wurde dann von Felletár³⁾ eingehend untersucht und für gerichtlich-chemische Untersuchungen als besonders geeignet befunden. Auf diese Arbeiten stützend, benutzt auch der Verfasser bei der gewichtsanalytischen Arsenbestimmung Salzsäure und Ammonium- bzw. Kaliumrhodanid, arbeitet jedoch ohne Erwärmen, leitet dagegen Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung, wodurch ein Niederschlag zur Abscheidung gelangt, der genau der Zusammensetzung $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}_2$ entspricht:



Die Ausführungsform der Bestimmung ist die folgende: Die 100 ccm betragende, 0,01–0,15 g As_2O_5 enthaltende Lösung, in der kein freies Chlor, Brom oder im allgemeinen — außer der Arsensäure — kein oxydierendes Mittel zugegen sein darf, wird mit 10 ccm reiner, besonders von Arsen, Eisen und schwefeliger Säure freier Salzsäure⁴⁾ von 20–25% angesäuert und mit 5 ccm 20% iger Kaliumrhodanidlösung versetzt. Durch die in einem Erlenmeyerkolben von 150 ccm befindliche Flüssigkeit wird je nach der Arsenmenge $\frac{1}{4}$ –1 Stunde lang im ruhigen Strome, durch eine dünn ausgezogene Glasröhre, Schwefelwasserstoff geleitet, dann der Kolben mit einem Kork luftdicht verschlossen. Man läßt über Nacht stehen, sammelt den Niederschlag im „Kelchtrichter“ auf einem Wattebausch und wäscht mit 50 ccm verdünntem Schwefelwasserstoffwasser aus, das man mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt hat. Der letzte Anteil des Waschwassers wird mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt und der Niederschlag einige Stunden bei 100° getrocknet.

Beim Einleiten des Schwefelwasserstoffs hält sich die mit Salzsäure und Kaliumrhodanid versetzte Arsensäurelösung eine Zeitlang völlig klar. Die Abscheidung des Niederschlages beginnt je nach dem Arsensäuregehalt in 5–10 Minuten und nimmt dann bei dem weiteren Einleiten des Schwefelwasserstoffs rasch zu. Die trübe Flüssigkeit klärt sich im verschlossenen Kolben in etwa 6 Stunden. Der grobpulverförmige Niederschlag verstopft beim Seihen kaum den Wattebausch. Bei größeren Niederschlagsmengen verwendet man, um das Seihen noch rascher zu bewerkstelligen, die Wasserstrahlpumpe. Das Abseihen und Auswaschen des Niederschlages ist in $\frac{1}{4}$ Stunde beendet, wenn dessen Menge nicht mehr als 0,2 g beträgt. Weingeist darf zum Auswaschen des Niederschlages nicht genommen werden, da sonst feinverteilter Schwefel durch die Watte dringt; man kann aber einige Tropfen verdünnten Weingeist benutzen, um den oberen Teil des Trichters rein zu waschen. Bei dem Arbeiten mit größeren Mengen Arsensäure enthaltenden Lösungen überzieht sich die Wand des Kolbens mit einer dünnen Arsentrisulfidschicht. Um diesen Anteil des Niederschlages nicht zu verlieren, wird in üblicher Weise auf einen Glasstab ein Stückchen Gummi gezogen und die Glaswand damit abgerieben. Die an dem Gummi haften bleibenden Niederschlagsreste können durch Reiben mit einigen Tropfen starken Weingeist vom Gummi fast vollständig entfernt werden; der trübe Weingeist wird nach dem Verdünnen mit der gleichen Menge Wasser zum Abspülen des Trichterrandes benutzt. Um den Niederschlag von der Glaswand zu entfernen, kann man natürlich auch so verfahren, daß man in den Kolben 1 Tropfen Ammoniak und 1–2 ccm Schwefelwasserstoffwasser gibt und dann die Lösung

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 30, I, 251 u. 301 [1917]; 31, I, 46, 80, 101, 187, 211 u. 214 [1918]; 32, I, 24 u. 99 [1918].

²⁾ Bonsels, Beitrag zur Analyse des Arsens. Kiel 1874. Nach Otto, Ausmittelung der Gifte. V. Aufl. 105 [1875].

³⁾ Felletár-Jáhn, Die Elemente der gerichtlichen Chemie (Lehrbuch in ungarischer Sprache) S. 127. Budapest 1897.

⁴⁾ Die bezogene „reine“ rauchende Salzsäure enthielt Spuren von Arsen, ferner in verhältnismäßig reichlicher Menge schwefelige Säure. Um die Säure zu reinigen, wurde sie erst so lange erwärmt, bis sich der Kochpunkt auf etwa 100° erhöht hatte, also das Arsenchlorid und das Schwefeldioxyd mit dem in großer Menge zur Entwicklung gelangenden Salzsäuregas sich verflüchtigt hatten. Die endgültige Reinigung der zurückgebliebenen etwa 25% igen Säure erfolgte durch Überdampfen.

mit einigen Tropfen Salzsäure ansäuert. Der flockige Niederschlag wird in den Trichter gespült. Dieses Verfahren ist reinlicher als das an erster Stelle angegebene, hat aber den Nachteil, daß schon die kleine Menge des flockigen Niederschlages den Wattebausch stark verstopft, also das Seihen auffallend verlangsamt.

Bei den Versuchen diente als Ausgangsstoff reines, bei 100° getrocknetes Arsentrionoxyd (zur Analyse). Das Arsentrionoxyd wurde mit der nötigen Menge Natriumhydroxyd durch Erwärmen in Wasser gelöst und die Lösung in den Meßkolben gespült. Die Lösung enthielt in 1000 ccm 4,5797 As_2O_3 und 2,3 g NaOH. Die abgemessenen Anteile der Lösung wurden dann tropfenweise mit so viel Bromwasser versetzt, bis sie sich eben gelb gefärbt hatten. Um den Überschuß des Broms aus der sauer gewordenen Arsensäurelösung zu entfernen, wurde eine Messerspitze reines Natriumformiat in die Lösung gestreut, wodurch die Flüssigkeit beim Umschwenken sich in einigen Minuten entfärbte. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde wurde in die Flüssigkeit erst die Salzsäure, dann die Kaliumrhodanidlösung gegeben und mit dem Schwefelwasserstoffeinleiten begonnen. Auch im übrigen wurde in der schon beschriebenen Weise verfahren. Von der Arsentrionoxydlösung gelangten Anteile von 25, 10, 2,5 und 1 ccm zur Abmessung, die dann auf 100 ccm verdünnt wurden. Die berechneten Mengen $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}_2$ sind 179,46, 71,78, 17,95 und 7,18 mg, während die Versuche folgende Zahlen ergaben:

180,1 mg	71,8 mg	18,7 mg	7,4 mg
180,3 „	72,1 „	17,7 „	6,8 „
179,2 „	72,0 „	17,8 „	8,0 „
179,0 „	71,7 „	17,9 „	7,5 „
179,4 „	72,1 „	18,8 „	8,0 „
179,0 „	72,2 „	18,2 „	7,7 „
Mittel: 179,50 mg	71,98 mg	18,18 mg	7,57 mg

Benutzt man also dieses Verfahren der Arsensäurebestimmung und beträgt das Gewicht des Niederschlages 0,01—0,20 g, so ist eine Einzelbestimmung auf 1 mg sicher richtig; der Mittelwert aller Zahlen ist um 0,2 mg größer als der berechnete Wert.

Als Verbesserungswerte können folgende Zahlen benutzt werden:

Gewicht des Niederschlages	Verbesserungswerte
0,20 g	$\pm 0,0$ mg
0,10 „	— 0,2 „
0,01 „	— 0,4 „

2. Bestimmung als Magnesiumammoniumarsenat oder als Magnesiumpyroarsenat. Das Verfahren entspricht der Bestimmung der Phosphorsäure als $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, oder als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (vgl. Abschnitt X, 1) mit dem Unterschiede, daß aus kalter Lösung gefällt wird:

In die 100 ccm betragende, 0,25—0,01 g As_2O_3 enthaltende und mit 2,5 g Ammoniumchlorid versetzte neutrale Lösung wird 10 ccm 10% iges Ammoniak gegeben und unter Umschwenken in kleinen Anteilen 10 ccm von der Magnesiumsalzlösung (10 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 5 g NH_4Cl in Wasser zu 100 ccm gelöst) hinzugefügt. Bei etwas reichlicher Arsensäure enthaltenen Lösungen darf man anfangs nur etwa 0,5 ccm von der Magnesiumsalzlösung hinzumengen, ferner muß man abwarten, bis der krystallinische Niederschlag sich gebildet hat. Der Niederschlag wird am anderen Tage im „Kelchtrichter“ auf einem Wattebausch gesammelt und mit 50 ccm 1% igem Ammoniak ausgewaschen. Die weitere Behandlung des $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist dieselbe, wie die des Magnesiumammoniumphosphates. Die Bestimmung kann natürlich auch als $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ erfolgen⁵⁾.

Es wurde bei den Versuchen wieder reines, getrocknetes Arsentrionoxyd verwendet, welches mit der Hälfte seines Gewichtes Natriumhydroxyd in warmem Wasser gelöst wurde. Die Lösung wurde aber schon von Anfang an mit so viel Bromwasser versetzt, bis sie sich eben gelblich gefärbt hatte, dann in den Meßkolben gegeben. Auf 1000 ccm Lösung wurde 3,3043 g As_2O_3 genommen. Von der Lösung gelangten Anteile von 50, 25, 10 und 2,5 ccm zur Abmessung, die auf 100 ccm verdünnt wurden. Im übrigen wurde so verfahren, wie weiter oben beschrieben; der Überschuß des Broms wird in diesem Falle durch das hinzugefügte Ammoniak zu Ammoniumbromid verwandelt. Der Wärmegrad des Laboratoriums betrug etwa 15° C. Die berechneten Mengen $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sind 483,18, 241,59, 96,64 und 24,16 mg; die Versuchsergebnisse waren die folgenden:

482,8 mg	241,5 mg	97,4 mg	22,8 mg
483,3 „	242,9 „	97,6 „	23,0 „
483,1 „	241,9 „	97,3 „	23,2 „
483,0 „	241,2 „	97,6 „	23,0 „
483,8 „	241,3 „	97,2 „	23,4 „
483,5 „	242,9 „	97,7 „	23,2 „
Mittel: 483,25 mg	241,95 mg	97,46 mg	23,10 mg

Die Verbesserungswerte berechnen sich aus diesen Zahlen wie folgt:

Gewicht des Niederschlages	Verbesserungswert
0,50 g	$\pm 0,0$ mg
0,30 „	— 0,2 „
0,25 „	— 0,4 „
0,20 „	— 1,0 „
0,15 „	— 1,2 „
0,10 „	— 0,9 „
0,05 „	+ 0,2 „
0,03 „	+ 0,6 „
0,02 „	+ 1,1 „

Es wurde auch der Glührückstand der Niederschlagsproben bestimmt. Die Niederschlagsproben wurden nämlich in einen kleinen Platintiegel überfüllt, und dieser im elektrischen Widerstandsofen $\frac{1}{2}$ Stunde lang heftig gegläht. Die Versuchsanordnung war eine ähnliche wie bei der Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat. Die berechneten Mengen $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ sind 258,64, 129,32 und 51,73 mg, während die Versuche folgende Zahlen ergaben:

258,1 mg	129,2 mg	51,7 mg
258,7 „	130,0 „	51,8 „
258,3 „	129,5 „	51,6 „
—	129,2 „	51,8 „
258,0 „	129,3 „	51,7 „
258,8 „	130,1 „	51,9 „
Mittel: 258,38 mg	129,55 mg	51,75 mg

Der Unterschied zwischen den gefundenen und den berechneten Werten ist äußerst gering (der Mittelwert aller Zahlen stimmt mit der berechneten Zahl überein), es kommen also bei der Bestimmung der Arsensäure als $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ keine Verbesserungen zur Anwendung, wenn das Gewicht des Glührückstandes 0,25—0,05 beträgt.

Arbeitet man nicht nach Vorschrift, sondern so, daß man das Fällungsmittel auf einmal zur Untersuchungslösung mengt, so ist das Gewicht des Niederschlages um ein geringes größer: es wurde z. B. 485,9 mg Magnesiumammoniumarsenat und 259,2 mg Pyroarsenat anstatt 483,3 und 258,4 mg gefunden.

Bei größeren Niederschlagsmengen (0,5—0,1 g) kann man das Seihen schon nach 2 Stunden vornehmen; bei kleinen Niederschlagsmengen ist aber in diesem Falle das Ergebnis ganz unrichtig, nämlich viel zu klein. Ferner ist der Niederschlag, wenn man nicht lange genug wartet, sehr feinkörnig, so daß das Seihen stark verlangsamt wird. Man wird also die niederschlagshaltige Flüssigkeit tunlichst immer über Nacht, und zwar an einem kühlen Orte (etwa 15° C) stehen lassen, bevor man seiht.

Nimmt man mehr Ammoniumchlorid als vorgeschrieben, so wird hierdurch das Ergebnis kaum beeinflusst; es wurde in Gegenwart von 10,0 g Ammoniumchlorid 484,8, 97,7 und 22,6 mg Magnesiumammoniumarsenat gefunden, während in Gegenwart von 2,5 g Ammoniumchlorid die entsprechenden Werte 483,3, 97,5 und 23,1 mg betragen. Es möge bemerkt werden, daß reichliche Mengen Ammoniumchlorid, besonders bei kleinen Arsensäuremengen, die Bildung des Niederschlages stark verzögern. Ist die Menge des Ammoniumchlorids gering (1,0 g), so wird der Niederschlag nur nach längerem Stehen krystallinisch; das Gewicht des Niederschlages betrug 483,6, 99,2 und 24,4 mg.

Die Wirkung gegenwärtigen Kalium- und Natriumchlorids läßt sich aus den weiter unten folgenden Zahlen beurteilen. Es wurde nämlich zu der 50, 10 und 2,5 ccm betragenden und auf 100 ccm verdünnten Arsensäurelösung außer der nötigen Ammoniumchloridmenge (2,5 g) auch noch Kalium- und Natriumchlorid hinzugefügt, im übrigen aber genau nach Vorschrift verfahren. Die gefundenen Mengen $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ waren diese:

3,0 g KCl	483,5 mg	98,6 mg	23,1 mg
5,0 „	484,1 „	98,1 „	24,1 „
10,0 „	484,9 „	97,3 „	23,8 „
3,0 „ NaCl	483,4 „	98,3 „	23,3 „
5,0 „	485,0 „	98,1 „	22,6 „
10,0 „	486,1 „	97,1 „	20,3 „

⁵⁾ Vgl. Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chem. II. Bd. S. 169 (VII. Aufl. [1917]).

Der Glührückstand (ber. 53,53%) der in der ersten Versuchsreihe aufgezählten Niederschlagsproben wurde wie folgt gefunden⁶⁾:

Bezügl.	3,0 g KCl	53,76%	Bezügl.	3,0 g NaCl	53,37%
"	5,0 "	53,78%	"	5,0 "	53,30%
"	10,0 "	54,04%	"	10,0 "	53,01%

Berechnet man mittels dieser Zahlen, wie das Ergebnis ausfällt, wenn man die Arsensäure als Magnesiumpyroarsenat bestimmt, so gelangt man zu folgenden Werten:

259,9 mg	258,0 mg
260,4 "	258,5 "
262,1 "	257,7 "

Die Verhältnisse sind also ähnlich, wie bei der Bestimmung der Phosphorsäure als $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, oder als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

3. Bestimmung als Magnesiumammoniumarsenat nach vorheriger Fällung als $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}_2$. Die zu den Versuchen benutzte Lösung war dieselbe, wie bei der unmittelbaren Bestimmung der Arsensäure als $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}_2$ (4,5797 g As_2O_3 in 1000 ccm). Die abgemessenen Lösungsproben betragen einerseits 2,5, 1,0 und 0,5, andererseits 25, 10 und 2,5 ccm. Zu der auf 100 ccm verdünnten Lösung wurde so viel Bromwasser gemengt, bis sie sich eben bemerkbar gelb gefärbt hatte, dann wurden die 10 ccm Salzsäure und die 5 ccm Kaliumrhodanidlösung hinzugefügt und die farblos gewordene Arsensäurelösung mit Schwefelwasserstoff gefällt⁷⁾. Tags darauf wurde der Niederschlag in einen gewöhnlichen Trichter auf einen kleinen Wattebausch gebracht, mit essigsäurehaltigem, verdünntem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und in Ammoniak gelöst. Es wurde nämlich aus einer Tropfflasche 10% iges Ammoniak auf den Wattebausch getropft und der Wattebausch mit einem kleinen Glasstab geknetet. Bei der ersten Versuchsreihe kamen 2 ccm Ammoniak und 20 ccm Wasser, bei der zweiten 10 ccm Ammoniak und 100 ccm Wasser zur Anwendung. Die von feinzerteiltem Schwefel getrübbten Flüssigkeiten wurden bis zum Aufkochen erhitzt, wodurch sie vollständig klar wurden. Die 22 ccm betragende Lösung wurde mit einigen Tropfen, die 100 ccm betragende, mit 1—2 ccm Perhydrol versetzt, die nötige Menge Ammoniumchlorid (0,5 oder 2,5 g) hinzugefügt und nach dem vollständigen Erkalten mit 2 ccm bzw. 10 ccm Magnesiumsalzlösung gefällt. Das Abseihen und Auswaschen (mit 25 bzw. 50 ccm 1% igem Ammoniak) erfolgte an anderen Tagen. Im übrigen wurde mit dem Niederschlag in erwähnter Weise verfahren.

Die berechneten Mengen $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ betragen bei der ersten Versuchsreihe (Raummenge der Lösung 22 ccm) 33,52, 13,41 und 6,70 mg; die gefundenen Mengen waren diese:

33,3 mg	14,3 mg	7,0 mg
33,7 "	13,3 "	6,7 "
34,0 "	13,5 "	6,7 "
Mittel: 33,7 mg	13,7 mg	6,8 mg

Bei der zweiten Versuchsreihe (Raummenge der Lösung 110 ccm) betragen die berechneten Mengen 335,20, 134,08 und 33,52 mg; gefunden wurden:

334,3 mg	134,5 mg	33,4 mg
333,6 "	133,8 "	32,8 "
335,9 "	135,4 "	32,6 "
Mittel: 334,6 mg	134,6 mg	32,9 mg

Benutzt man also dieses Verfahren zur Bestimmung der Arsensäure, so wird man bei den Arbeiten mit 22 ccm Lösung als Verbesserungswert die Zahl — 0,2 verwenden; bei den Arbeiten mit 110 ccm werden folgende Zahlen benutzt:

Gewicht des Niederschlages	Verbesserungswert
0,35 g	+ 1,0 mg
0,30 "	+ 0,3 "
0,20 "	— 0,5 "
0,10 "	— 0,4 "
0,05 "	+ 0,0 "
0,03 "	+ 0,6 "

⁶⁾ Der größte Teil des Niederschlages wurde in einen kleinen Platintiegel überfüllt und mit dem Teclubrenner erst 5' gelinde erhitzt, dann 10' heftig geglüht. Wie eigene Versuche zeigten, gelangt man bei der Bestimmung des Glührückstandes zu denselben Werten, gleich ob man das Glühen im elektrischen Widerstandsofen oder mit dem Teclubrenner vornimmt.

⁷⁾ Wird der Überschuss des Broms nicht mit Natriumformiat entfernt, so gelangt etwas mehr Schwefel zur Abscheidung als der Formel $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}_2$ entspricht, was aber hier belanglos ist, da nicht der gelbe Niederschlag, sondern das Magnesiumammoniumarsenat gewogen wurde.

XIV. Bestimmung der arsenigen Säure.

Die Bestimmung der arsenigen Säure als As_2S_3 empfiehlt sich nicht. Der Niederschlag verstopft nämlich den Wattebausch so stark, daß dessen Auswaschen viel Zeit beansprucht. Es wurden dennoch einige Bestimmungen ausgeführt, die Genauigkeit war jedoch keine zufriedenstellende.

Besser ist es, die arsenige Säure in Arsensäure umzuwandeln und dann diese als $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}_2$ oder als $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zu bestimmen. Erwähnte Verfahren sind in dem vorangehenden Abschnitt besprochen, so daß hier einige Bemerkungen genügen.

Benutzt man Brom als Oxydationsmittel und wünscht man die gebildete Arsensäure als Magnesiumammoniumarsenat oder Pyroarsenat zu bestimmen, so braucht man bezüglich der Entfernung des überschüssigen Broms eigenst nicht zu sorgen: bei dem Hinzufügen des Ammoniaks wird das freie Brom zu Ammoniumbromid. Soll aber die Bestimmung als $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}_2$ erfolgen, so muß der Überschuss des Broms vollständig entfernt werden. Wie gezeigt wurde, eignet sich hierzu Natriumformiat. Es soll jedoch daran erinnert werden, daß das freie Brom auf die Ameisensäure um so träger einwirkt, je saurer die Flüssigkeit ist. Man wird also vor dem Hinzufügen des Bromwassers die allenfalls zu saure Lösung mit Natronlauge sättigen. Man kann sich übrigens leicht überzeugen, daß das freie Brom durch das Natriumformiat unschädlich gemacht wurde, wenn man nach dem Hinzufügen der Salzsäure, also noch vor dem Kaliumrhodanidzusatz in die Flüssigkeit einen Tropfen Methyloangelösung gibt. In Gegenwart der geringsten Menge freien Broms färbt sich die Lösung nicht.

Liegt eine ammoniakalische Untersuchungslösung vor, so kann man Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel nehmen, wodurch die arsenige Säure fast sofort zu Arsensäure wird. Die Arsensäure gelangt dann als Magnesiumammoniumarsenat oder als Pyroarsenat zur Bestimmung.

Bei den vorliegenden Untersuchungen war mir mit großem Fleiße Fräulein Irene Székely behilflich, wofür ich ihr auch an dieser Stelle verbindlichst danke.

Zusammenfassung.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Arsensäure kann vorteilhaft als $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}_2$ oder als $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erfolgen. Arsenige Säure wird vorher zu Arsensäure oxydiert.

Zuschrift an die Schriftleitung.

Im historischen Interesse möchte ich mir erlauben, Sie auf einen Druck- [oder Entzifferungs-?] fehler aufmerksam zu machen, der sich in die Veröffentlichung von H. Großmann „Adolph Frank usw.“ Jahrg. 1919, S. 97 des Aufsatzteiles, eingeschlichen hat. Der am Schluß des ersten Briefes vom 26./XII. 1875 erwähnte Dr. Georg „Borisch“ heißt in Wirklichkeit Borsche. Es ist mein Vater, der von Dr. Frank die Leitung seiner Staßfurter Fabrik übernahm und bis 1901 als Generaldirektor an der Spitze der aus dem Frank'schen Unternehmen hervorgegangenen „Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall“ gestanden hat.

Prof. Dr. W. Borsche.

Mitteilung der Schriftleitung.

Viele Leser unserer Zeitschrift empfinden das Bedürfnis, von Aufsätzen, die sie in ihrem Laboratorium oder Betriebe regelmäßig gebrauchen, Sonderdrucke zur Hand zu haben, damit die betreffenden Hefte der Zeitschrift nicht verloren gehen oder beschädigt werden. Wir werden daher in Zukunft von geeignet erscheinenden Aufsätzen Sonderdrucke herstellen lassen, die die Leser der Zeitschrift gegen billiges Entgelt von uns beziehen können. Solche Aufsätze werden einen entsprechenden Vermerk als Fußnote enthalten. Wir bitten die Interessenten, uns möglichst schnell ihre Bestellungen mitzuteilen. Bei Bestellungen, die nach der in der Fußnote vermerkten Frist hier einlaufen, wird ein Zuschlag von 50% auf den genannten Preis erhoben werden.

Schriftleitung
der Zeitschrift für angewandte Chemie
B. Rassow.