

Der Glührückstand (ber. 53,53%) der in der ersten Versuchsreihe aufgezählten Niederschlagsproben wurde wie folgt gefunden<sup>6)</sup>:

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  $\text{As}_2\text{O}_3$  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 gefällt<sup>7)</sup>. 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 "

<sup>6)</sup> 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.

<sup>7)</sup> 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  $\text{As}_2\text{S}_3$  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.