

Die bereits erheblich vorgeschrittenen, aber noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen der weiteren fractionirten Verseifung des Wollfetts (Weichfett) werden den Gegenstand unserer ferneren Mittheilungen ausmachen.

Chem. Laboratorium der Lanolinfabrik von Benno Jaffé und Darmstädter, Martinikenfelde-Berlin, im November 1896.

543. Emerich Szarvasy: Ueber eine volumetrische Bestimmung des Arsens.

[Mittheilung aus dem allgem. chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Budapest.]

(Eingegangen am 9. December.)

Vor einiger Zeit habe ich eine Methode ausgearbeitet, welche eine rasche und scharfe Bestimmung des Arsens in Arsensulfiden gestattet. Diese Methode beruht auf folgendem Principe: die Sulfide werden im Sauerstoffstrome verbrannt, und das gebildete Trioxyd jodometrisch gemessen. Ich habe nun diese Methode dahin modificirt, dass dieselbe auf sämtliche arsenhaltige Substanzen anwendbar ist, und möchte mir erlauben, dieselbe im Folgenden kurz zu beschreiben.

Bekanntlich erhält man das Arsen bei quantitativen Trennungen meistens als Sulfid; jedoch ist die gewichtsanalytische Bestimmung des Arsens in eben dieser Form eine ungemein umständliche und zeitraubende, so dass zahlreiche Versuche angestellt wurden, welche bezweckten, das Arsentrisulfid volumetrisch zu bestimmen. Diese Bemühungen¹⁾ führten jedoch zu keinem endgültigen Resultate, da durch keine dieser Methoden die nöthige Genauigkeit erreicht wird. Ich verzichte hier auf eine Besprechung dieser Verfahren und verweise diesbezüglich auf Friedheim und Michaelis' erschöpfende Abhandlung²⁾, wo auch ausführliche Literaturangaben zu finden sind.

Ich fälle das Arsen aus seinen Verbindungen als Sulfid, benutze aber zum Filtriren keinen Trichter, sondern ein beiderseits offenes 80—100 cm langes Verbrennungsrohr. Dieses ist senkrecht eingespannt und enthält auf ca. 15 cm Entfernung von der oberen Oeffnung einen gut passenden Asbestpfropf, auf welchen man den Niederschlag bringt; das andere Ende des Rohres mündet in ein Becherglas. Ein gut bereiteter Asbestpfropf filtrirt sehr rasch und hält selbst die feinst vertheilten Niederschläge zurück. Der Niederschlag wird mit Wasser

¹⁾ Kessler, Poggendorff's Ann. 95, 213; 118, 17. Waitz, Fres. Z. f. anal. Chem. 10, 158 u. s. w.

²⁾ Friedheim und Michaelis, Fres. Z. f. anal. Chem. 34, 505.

und, um das Trocknen zu beschleunigen, mit Alkohol und Aether ausgewaschen, wobei man darauf achtet, dass vom Niederschlage nichts an den vom Asbestpfropf weiter entfernten Röhrenwandungen haften bleibe¹⁾. Alsdann wird durch das schwach geneigte Rohr ein trockener Luft- oder Kohlensäure-Strom getrieben, und das Rohr am besten im Dampftrockenschranke oder auch vorsichtig mit freier Flamme erwärmt. Wichtig ist, dass die Röhre innerlich vollständig ausgetrocknet werde, denn eventuell zurückbleibende Feuchtigkeit würde schwefelige Säure absorbiren, was beim Titriren einen Fehler verursachen würde. War das Wasser durch Alkohol und Aether verdrängt, so beansprucht das Trocknen höchstens eine halbe Stunde. Nachdem der Niederschlag und die ganze Röhre vollkommen trocken sind, verschliesst man das andere Ende mit einen Pfropfen aus Glaswolle, welcher ca. 10 cm von der Mündung entfernt sei und gut passe, damit der Sauerstoffstrom kein sublimirendes Arsentrionoxyd mit sich reissen kann. Nun beginnt man Sauerstoff hindurch zu leiten und erhitzt die Röhre zwischen den beiden Stopfen unmittelbar hinter dem Substanzpfropf bis zur gelinden Rothgluth, stellt die Flamme darunter, dass das Rohr an dieser Stelle während des ganzen Versuches glühend bleibe, damit eventuell unverbrannt sublimirendes Sulfid an dieser Stelle verbrenne. Man beginnt nun, mit einer anderen Flamme die Substanz zu erwärmen, und achtet darauf, dass sich nicht die ganze Menge auf einmal entzünde, sondern nur theilweise abbrenne. Das gebildete Arsentrionoxyd sublimirt hinter dem glühenden Ring krystallinisch an die Röhrenwandungen. Sollte dieses Sublimat schwach gelb gefärbt sein, so bedeutet dies, dass noch unverbranntes Sulfid mitsublimirte. Dies wäre möglich, wenn entweder zu wenig Sauerstoff vorhanden war, oder die Erhitzung zu rasch vor sich ging; in diesem Falle lässt man das Rohr erkalten, stellt den Sauerstoffstrom ein und treibt das ganze Sublimat zurück zum Asbestpfropfen; beginnt man nun von Neuem Sauerstoff hindurch zu leiten, so kann man das fein vertheilte Arsenisulfid leicht verbrennen.

Nachdem die Verbrennung zu Ende, wird das Schwefeldioxyd durch einen Luftstrom verdrängt. Das erkaltete Rohr wird schief und zwar so eingespannt, dass derjenige Theil, welcher den Glaswollpfropfen enthält, oben ist, und die arsenige Säure durch Natronlauge von den Rohrwandungen abgelöst; schliesslich wird das Natriumarsenit mit 400—500 ccm Wasser heruntergespült; 30—40 ccm 10proc. Natronlauge genügen in der Regel, um das gebildete Arsentrionoxyd herunter zu lösen.

¹⁾ Am zweckmässigsten ist es, die Flüssigkeit durch einen Trichter — mit entsprechend langer Röhre — zu giessen.

Die Lösung wird schwach salzsauer gemacht, mit Natriumbicarbonat übersättigt und jodometrisch gemessen; die Jodlösung ist auf sublimirtes Arsentrioxyd gestellt.

Der Vorthail dieser Methode ist, dass dieselbe, wie nachstehende Beleganalysen zeigen, sehr genau und in kurzer Zeit ausführbar ist; sämtliche Operationen — nachdem das Arsen schon als Sulfid gefällt ist — erfordern ungefähr zwei Stunden. Am vortheilhaftesten ist es, wenn man zur Verbrennung 0.2—0.3 g Arsensulfid hat.

Beleganalysen:

In vacuo sublimirtes Arsentrioxyd wurde in Natronlauge gelöst, mit Salzsäure übersättigt, das Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt, das gebildete Sulfid verbrannt.

	As ₂ O ₃ :	0.1426 g	0.2047 g	0.2480 g	0.3172 g	0.3310 g.
Ber. Procente:	As	75.779				
Gef. »	»	75.61	75.59	75.64	75.83	75.63.

In vacuo destillirtes chemisch reines Arsentrisulfid wurde direct verbrannt.

	As ₂ S ₃ :	0.3021 g	0.2113 g	0.3124 g.
Ber. Procente:	As:	60.958		
Gef. »	»	60.81	60.87	60.73.

Hat man ein Arsensulfid als solches, z. B. Auripigment, Realgar u. s. w. zu analysiren, so lässt sich mit dieser Methode natürlich auch die Bestimmung des Schwefels verbinden, denn man hat weiter nichts zu thun, als das aus dem Verbrennungsrohr austretende Schwefeldioxyd in Bromwasser zu leiten und nach bekannten Methoden zu bestimmen.

544. J. W. Brühl: Stereochemisch-spectrische Versuche.

[Erste Mittheilung.]

(Auszug aus Z. physikal. Chem. 21. 385 [1896].)

(Eingegangen am 8. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

Es ist zwar seit einiger Zeit festgestellt, dass gewisse Arten von ortsisomeren Körpern kein gleichartiges spectrisches Verhalten zeigen. Dies ist u. a. bei Verbindungen beobachtet worden, in welchen zwei ungesättigte Atomcomplexe vorkommen, etwa C=O und C=C—C. Dasjenige Isomere, in welchem die ungesättigten Gruppen direct vereinigt sind, zu O=C—C=C—C, besitzt stets grösseres Refractions- und Dispersions-Vermögen als dasjenige, in welchem die beiden Gruppen mittelbar, zu C=C—C—C=O, verbunden sind. In der Regel aber verhalten sich bekanntlich die stellungsisomeren Körper isospectrisch, so z. B. die Fettsäuren und Ester, die Alkohole unter einander, die Ketone und Aldehyde, die ortsisomeren Benzolabkömmlinge, wie die Xylole nebst Aethylbenzol u. s. w. Die verschiedene Reihenfolge der Atome ist also, bestimmte Gruppierungen ausgenommen, in der Regel von keinem oder nur untergeordnetem spectrischen Einfluss, insofern