Antimon alsdann titriert. Die Titrationen werden bei 60 bis 80° C. vorgenommen.

Bei der Hartbleianalyse ist die Bromatmethode der Permanganatmethode entschieden vorzuziehen. Das Hartblei wird, wie oben, in Bromsalzsäure gelöst, nach der Reduktion durch Natriumsulfit wird mit 20 ccm 15-prozentiger Salzsäure und 10 bis 20 ccm Wasser versetzt und bei Anwendung von drei Tropfen Methylorange mit der Kaliumbromatlösung bis zur Entfärbung titriert. Auch hier ist die durch das Eisen bedingte Gelbfärbung vor der Titration durch einen Zusatz von Phosphorsäure aufzuheben.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald**.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Neue Reaktionen des Diphenylamins gibt J. J. Lutschinsky¹⁾ an. Die blaue Färbung der schwefelsauren Diphenylaminlösung wird, wie durch Nitrate und Nitrite, auch durch reines Chlorwasser oder durch naszierendes Chlor hervorgerufen. Die Reaktion ist sehr empfindlich, indem sich in Gegenwart von Salzsäure schon weniger als 0,01 mg Kaliumbichromat nachweisen lässt. Unterchlorigsaures Kalium, Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat und Braunstein geben ähnliche Reaktionen. Ohne Salzsäurezusatz entstehen mit Bichromat grüne, mit Permanganat gelbe Lösungen. Wasserstoffsuperoxyd in 0,01-prozentiger Lösung färbt blau. Dieselbe blaue Färbung entsteht durch reinste, bei — 10° mit Platinelektroden frisch elektrolysierte und mit reinstem Wasser vorsichtig verdünnte Schwefelsäure; erwärmt man jedoch nach dem Elektrolysieren, so tritt die Reaktion nicht mehr ein.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zur Bestimmung des Arsens in organischen Verbindungen liefert Theodor St. Warunis²⁾ einen Beitrag. Er bespricht zu-

¹⁾ Chemiker-Zeitung **36**, 1239.

²⁾ Chemiker-Zeitung **36**, 1205.

nächst die von den verschiedenen Forschern angewandten Verfahren und teilt dann zur Analyse der festen, schwer verbrennbaren Arsenverbindungen folgende Methode mit, welche er schon früher zur Verbrennung organischer Schwefel- und Halogenverbindungen angewandte¹⁾. In einem Nickeltiegel werden 0,2—0,4 g fein gepulverter Substanz mit einer Mischung von 10 g Kalisalpeter und 5 g Natrium-superoxyd vorsichtig, unter allmählicher Steigerung der Temperatur, geschmolzen, bis der Tiegelinhalt dünnflüssig geworden ist. Die Schmelze wird in kochendem Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure stark angesäuert. Man filtriert, neutralisiert die Lösung, welche alles Arsen als Arseniat enthält, mit Ammoniak und gibt auf je 50 *ccm* 10—20 *ccm* Doppelnormal-Ammoniumchloridlösung hinzu. Unter Umrühren fällt man mit 20 *ccm* Magnesiamixtur und lässt nach Zusatz von viel Ammoniak 12 Stunden stehen. Hierauf wird filtriert und mit 2 1/2-prozentigem Ammoniak ausgewaschen. Der Niederschlag wird zunächst bei 110° getrocknet, dann im Tiegel nach Hinzufügen einiger Kristalle Ammoniumnitrat im Luftbad erhitzt, schliesslich bei heller Rotglut geglüht und nach dem Erkalten als $Mg_2 As_2 O_7$ gewogen.

Eben so genau lässt sich das Arsen auf maßanalytischem Wege als arsensaures Uranoxyd bestimmen. Zu diesem Zwecke macht man die saure Schmelzlösung durch tropfenweisen Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak alkalisch, säuert mit Essigsäure stark an und titriert in einem bestimmten Volum mit Uranlösung wie bei der Phosphorsäurebestimmung.

Um feste Substanzen aller Art, sowie flüssige, nicht flüchtige Arsenverbindungen, zwecks Bestimmung des Arsens zu verbrennen, wird die Substanz in einem 35 *cm* langen, einseitig zugeschmolzenen Verbrennungsrohr mit dem Oxydationsgemisch geschmolzen. Man beschickt das Rohr zunächst mit einer 2 *cm* langen Schicht Natrium-superoxyd, darauf mit der die Substanz enthaltenden Kalisalpeter-Natrium-superoxydmischung, worauf noch eine 3 *cm* lange Schicht Natrium-superoxyd und eine Lage von dichtem, feinfaserigem Asbest folgt. Der übrige Teil des Rohres wird mit wasserfreiem Natriumkarbonat gefüllt. Man erhitzt zunächst die Sodaschicht, dann langsam und gleichzeitig die Natrium-superoxydschichten und schliesslich unter allmählicher Vergrößerung der Flammen die ganze Röhre. Der Röhreninhalt wird nach dem

1) Vergl. diese Zeitschrift 51, 508.

Erkalten in Wasser gelöst und das darin enthaltene Arseniat nach einer der oben angegebenen Methoden bestimmt.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Arsenxanthogenat in der chemischen Analyse betitelt sich eine Studie, welche N. Tarugi und F. Sorbini¹⁾ veröffentlichen. Zur Darstellung von $\text{As}(\text{SCSOC}_2\text{H}_5)_3$ mischt man eine schwach alkalische Kaliumarsenitlösung mit einer Lösung von Kaliumxanthogenat, lässt $\frac{1}{4}$ Stunde stehen und säuert mit Eisessig an. Der kristallinische Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Schwefelsäure aus Ligroin umkristallisiert. Eine bessere Reinigung erzielt man, wenn man nach dem Ansäuern kocht, wobei der Niederschlag schmilzt und als hellgelbe Flüssigkeit auf der Mutterlauge schwimmt. Die beiden Schichten werden getrennt und das Xanthogenat nach dem Erstarren aus Ligroin umkristallisiert. Eine andere Darstellungsweise des Arsenxanthogenats beruht auf der Umsetzung von Kaliumxanthogenat mit Arsentrisulfid in ammoniakalischer Lösung. Zur Bestimmung des Arsens und des Schwefels übergießt man die Substanz im Aufschlussrohr unter Eiskühlung vorsichtig mit konzentrierter Salpetersäure und erhitzt 5 Stunden auf 160° . Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser, dampft zur Trockene und nimmt mit Salzsäure auf.

Nach Angabe der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Arsenxanthogenats folgt nun seine Anwendung in der Analyse.

Kaliumxanthogenat und Bestimmung des Arsens. Erwärmt man Arsenxanthogenat mit Anilin, so liefert es quantitativ Diphenylsulfoharnstoff und Arsentrisulfid. Darauf beruht die Bestimmung von kleinsten Mengen Arsen, indem man das abgeschiedene Arsenxanthogenat mit einigen Tropfen Anilin auf dem Wasserbad im gewogenen Becherglase erhitzt und nach Aufhören der Reaktion im Luftbade bei 150° bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Der Rückstand ist Arsentrisulfid. Statt das Arsenxanthogenat abzufiltrieren, empfiehlt es sich bei sehr kleinen Mengen, dieses in Chloroform aufzunehmen und letzteres wieder zu verjagen. In umgekehrter Weise lässt sich diese Methode auch zur Bestimmung von Kaliumxanthogenat verwenden.

1) Boll. Chim. Farm. **51**, 361; durch Chem. Zentralblatt **83**, II, 1898.