Zur azidimetrischen Bestimmung der Orthophosphorsäure sind bis jetzt zwei Methoden angegeben. M. Wagenaar¹⁾ titriert Orthophosphorsäure mit Methylorange und Phenolphthalein, gibt zu der Lösung Bleinitrat und titriert wieder, bis der Farbumschlag in hellgelb übergeht. F. Glaser²⁾ gibt zu der Lösung Salze der Erdalkalimetalle, z. B. Kalziumchlorid, und titriert mit Phenolphthalein bis zur dauernd alkalischen Reaktion.

D. Balarew³⁾ fand, dass die genannten Methoden bei der Bestimmung der Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure, wenn alle drei in derselben Lösung gegenwärtig sind, unsichere Resultate ergeben. Bei der Methode von Wagenaar wurde die Lösung der Orthophosphorsäure mit n-NaOH bei Gegenwart von Methylorange bis hellgelb titriert, dann bei Gegenwart von Phenolphthalein bis klar rot und nach Zufügen von Bleinitrat bis hellgelb. Wenn man Bleinitrat nicht zu Na_2HPO_4 zugibt, wie Wagenaar arbeitet, sondern zu H_3PO_4 , bzw. NaH_2PO_4 , bzw. Na_3PO_4 , so erhält man Resultate, die nicht im Einklang mit dem Titer der ersten zwei H^+ stehen. Wahrscheinlich entstehen dabei basische, bzw. saure Phosphate, die mit Bleinitrat nicht vollständig in normale übergehen. Die Methode von Glaser ergibt nur bei Gegenwart von überschüssigem Strontiumchlorid Resultate, die in der Nähe der gravimetrischen stehen.

Balarew empfiehlt die Titrierung der Orthophosphorsäure in Anwesenheit von Silbernitrat und Lackmoid. Das Silber gibt aus wässriger Lösung nur normales Phosphat. Als Indikator für die entstandene Salpetersäure benützt man Lackmoid. Bei der Titration giesst man zu der titrierten Lösung zuerst soviel kohlensäurefreies Wasser, dass nach dem Fällen des Silberphosphats eine hohe Schicht von Flüssigkeit über der Fällung bleibt, und stellt die Farbe des Lackmoids fest, indem man den Kolben im verschlossenen Zustande im Dunkeln stehen lässt. Die Silbernitratlösung muss gegen Lackmoid neutral sein. Wie bei Wagenaar titriert man zunächst mit n-NaOH gegen Methylorange bis zum Verschwinden der roten Nüance, dann gegen Phenolphthalein bis klar rot und schliesslich nach Zufügen von Silbernitrat gegen Lackmoid. Die Methode erlaubt auch eine azidimetrische Bestimmung der Orthophosphorsäure in einigen alkalischen Phosphaten, indem man dieselben mit Salpetersäure versetzt, bis die Lösung gegen Methylorange neutral ist, und sodann wie oben weiter verfährt.

Über Schnellmethoden zur Arsenbestimmung mit besonderer Berücksichtigung der Destillation mit nachfolgender Titration hat G. Fenner⁴⁾ Mitteilungen gemacht. Der Verfasser benützt einen einfachen, wenig zerbrechlichen Destillationsapparat, bestehend aus einem 800 ccm-Erlenmeyerkolben mit einfach durchbohrtem Gummistopfen,

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 54, 52 (1915). — ²⁾ F. Glaser, Indikatoren der Azidimetrie und Alkalimetrie. S. 91. — ³⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 97, 143 (1916). — ⁴⁾ Chem. Ztg. 41, 793 (1917).

durch den ein schiefwinklig gebogenes Glasrohr zum Kondensationsrohr führt und mit diesem durch ein Stück Gummischlauch verbunden ist. Das Kondensationsrohr wird von einem Glaszylinder umgeben, der oben und unten mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen verschlossen ist und vom Kühlwasser durchströmt wird. Die Vermeidung der Schliffapparate wird dadurch ermöglicht, dass mit einem Gemisch destilliert wird, das nur zur Hälfte aus konzentrierter Salzsäure besteht. Bei dieser Säurekonzentration wird der Kautschuk nur wenig angegriffen und das Destillat kann im offenen Gefäss ohne besondere Kühlung aufgefangen werden.

Unter den verschiedenen Reduktionsmitteln war und ist das bekannteste wohl noch Eisenchlorür, statt dessen auch Ferrosulfat. Mit diesem Reduktionsmittel ist jedoch bei Anwesenheit grösserer Arsenmengen eine drei- bis vierfache Destillation mit verdünnter Salzsäure erforderlich und es bieten sich noch grössere Schwierigkeiten, wenn viel Ferrisalze zugegen sind. Offenbar ist die Reaktion $\ddot{\text{As}} + 2 \text{Fe} \rightleftharpoons \ddot{\text{As}} + 2 \text{Fe}$ umkehrbar, so dass die Gegenwart von viel Eisenoxyd die Reduktion verlangsamt und bei ungenügender Menge von Eisenoxydul sogar unmöglich macht. Beim Arbeiten mit konzentrierter Salzsäure tritt der Übelstand weit weniger hervor. Kupferchlorür zeigt ein ähnliches Verhalten. Mit Hypophosphit lässt sich eine vollständige Reduktion und glatte Destillation erzielen, wenn man soviel Hypophosphit benützt, dass beinahe alles reduzierbare Metall (Cu-Fe) bis zu den Oxydulverbindungen reduziert wird. Wird aber zu viel Hypophosphit zugegeben, so scheidet sich elementares Arsen ab und die Analyse ist verloren. Die Menge des Hypophosphits ist bei nicht zu grossem Arsengehalt von der Menge der Ferri- und Kuprerverbindungen abhängig; bei eisen- und kupferfreiem Material wird am besten etwas Kupferchlorid hinzugefügt. Ähnlich dem Hypophosphit verhält sich Zinnchlorür als Reduktionsmittel.

Am besten hat sich die Verwendung von Hydrazinbromid erwiesen, das von Jannasch und Seidel¹⁾ vorgeschlagen wurde. Noch einfacher gestaltet sich die Methode, wenn das betreffende Metall, sofern es schwefelfrei ist und in Form von feinen Spänen vorliegt, direkt mit Kupferchlorid und Salzsäure (1:1) destilliert wird. Die Menge des Hydrazinbromids ist lediglich von der Arsenmenge abhängig, da Ferri- und Kuprerverbindungen nicht oder wenigstens nicht erheblich reduziert werden. Ein Überschuss von Hydrazinbromid schadet nicht. Ist aber viel Schwefelsäure vorhanden, so darf nicht bis zur Syrupdicke abdestilliert werden, weil sonst Schwefeldioxyd übergehen würde. Die Anwendung der Schwefelsäure kann aber vermieden oder dieselbe zuvor entfernt werden.

Die Bestimmung des Arsens im Destillate erfolgt meist durch Titration in folgender Weise: Das in einem Erlenmeyerkolben aufgefangene Destillat wird durch rasches Eintragen von Natriumbikarbonat neutralisiert und noch ein reichlicher Überschuss desselben hinzugefügt. Nach dem Verdünnen auf $\frac{3}{4}$ bis 1 l gibt man Jodzinkstärkelösung hinzu

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 50, 605 (1911).

und titriert mit $\frac{n}{100}$ oder $\frac{n}{10}$ J bis auf eine bestimmte Intensität der Bläuung, wobei die dem blinden Versuch entsprechende Menge abzuziehen ist.

Bei sehr geringen Arsenmengen hat es sich im Hüttenbetrieb sehr bewährt, das Arsen zu schätzen, indem man Schwefelwasserstoff in das Destillat einleitet und mit Lösungen von bekanntem Arsengehalt vergleicht. So lässt sich bei Anwendung von 3 g Cu der Arsengehalt zwischen 0,02 bis 0,07 % auf 0,01 % genau bestimmen. Im Falle kleine Arsenmengen gewichtsanalytisch bestimmt werden sollen, kann man das Destillat mit Schwefelwasserstoff behandeln und das Arsentrisulfid im Neubauer-Tiegel bestimmen oder mit rauchender Salpetersäure oxydieren und mit Magnesiumchlorid fällen. Bei letzterem Verfahren ist die Fällung mit kohlensäurefreiem Ammoniak zu machen und daher die übliche Magnesiamixtur nicht zu verwenden; man erhält sonst leicht basische Magnesiumkarbonate in dem Niederschlag. Der Niederschlag ist entweder im Neubauer-Tiegel zu glühen, oder, wie sonst üblich, mit verdünnter Salpetersäure in einen gewogenen Porzellantiegel zu bringen, einzudampfen, dann erst vorsichtig und zuletzt stark zu glühen. Bei Zimmertemperaturen über 20 °C ist mit Eiskühlung zu arbeiten. Statt das As_2S_3 mit Salpetersäure zu oxydieren, kann man es auch in reinem Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak lösen und direkt zur Fällung übergehen.

Bei Gegenwart von viel Antimon ist eine Änderung des Verfahrens notwendig. Man bringt in solchem Falle in die Vorlage zuvor etwa ebensoviel konzentrierte Salzsäure, als das Destillat betragen wird, und leitet Schwefelwasserstoff ein, wobei das Arsen, nicht aber das Antimon gefällt wird. Eine zu stark saure Lösung muss durch Asbest oder den Neubauer-Tiegel filtriert werden, und ist das Arsen als Trisulfid oder Magnesiumpyroarseniat, wie angegeben, zu bestimmen. Man kann ferner das Sulfid mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd lösen, verdampfen und dann nach nochmaliger Destillation mit Hydrazinbromid titrieren. Manchmal ist es überhaupt ratsam, das Arsen vor der Destillation durch Fällung aus stark salzsaurer Lösung vom Antimon zu trennen, und dann erst zu destillieren. Nach einem Vorschlag von V. Hassreidter erhält man ein antimonfreies Destillat, wenn man nur die Hälfte der Flüssigkeit abdestilliert. Gegebenenfalls ist dann mit HCl (1:1) nochmals aufzufüllen und zum zweiten Mal zu destillieren.

Der Verfasser weist noch darauf hin, dass nach seinen Versuchen fünfwertiges Arsen beim Eindampfen mit Salzsäure bei mäßiger Sandbadtemperatur sich nicht verflüchtigt.

Zum Schlusse werden die speziellen Verfahren beschrieben. Die Metalle und Erze werden meist in entsprechenden Mengen verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von Schwefelsäure gelöst, bezw. aufgeschlossen, eingedampft und dann mit Salzsäure und Hydrazinlösung destilliert. Bei feinkörnigem Zementkupfer, das keinen Sulfidschwefel enthält, ebenso

bei Antimon und Zinn, wie auch bei Zink und Kadmium, wenn diese Metalle fein verteilt vorliegen, empfiehlt sich die direkte Destillation mit Kupferchlorid und Salzsäure. Pyritabbrände und Eisenerze sind mit Salzsäure unter Zusatz von etwas starker Salpetersäure und Schwefelsäure einzudampfen; die unlöslichen Rückstände werden, wie überhaupt bei Erzen und auch bei Roheisen, vor der Destillation zweckmäßig durch Abfiltrieren entfernt. Zinkerze werden mit Königswasser und Schwefelsäure eingedampft. Hochprozentige Silbererze, Zinnerze, Chromeisensteine, Schlacken, Speisen, überhaupt alle Materialien, die sich auf nassem Wege nicht aufschliessen lassen, schmilzt man am einfachsten mit Natriumsuperoxyd, löst, verdampft mit Salzsäure und destilliert. Das gleiche Verfahren kommt auch bei metallischem Antimon und Zinn in Betracht.

Zu bemerken ist noch, dass etwaiger Sulfidschwefel vor der Destillation stets oxydiert sein muss und Salpetersäure durchaus nicht vorhanden sein darf. Da deren vollständige Entfernung mitunter nur schwer gelingt, kann man nach Hassreidter nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure mit einigen g Ferrosulfat und etwas Wasser zum Kochen erhitzen. Die Hydrazinbromidlösung wird hergestellt, indem man 10 g technisches Hydrazinsulfat und 20 g Natriumbromid in Wasser löst und auf 1 l bringt. 50 ccm genügen sicher für 0,02 g As.

Zur jodometrischen Bestimmung des Kupfers und Eisens gibt Herm. Ley¹⁾ ein Verfahren an, das nicht nur ermöglicht, das Eisen bei der jodometrischen Bestimmung des Kupfers auszuschalten, sondern auch Kupfer wie Eisen quantitativ nebeneinander zu bestimmen. Das Verfahren gründet sich auf die Tatsache, dass Ferriphosphat in Essigsäure unlöslich, dagegen Kupriphosphat darin glatt löslich ist. Versetzt man eine Ferrisalzlösung mit Natriumphosphat und nach Entstehen des Niederschlags mit Essigsäure, so weist dieses Reaktionsgemisch nach Zusatz von Jodkalium auch nach mehrtägigem Stehen keine Jodabscheidung auf. Zur jodometrischen Bestimmung des Kupfers wurde daher die Wasserlösung des Kupri- und Ferrisalzes mit 5 ccm einer 10 %igen Natriumphosphatlösung versetzt, dem Gemisch 5 ccm einer 30 %igen Essigsäure und hierauf Jodkaliumlösung, entsprechend 1 g KJ, hinzugefügt und sofort mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Das Verschwinden der Blaufärbung geht exakt vor sich und ein Nachbläuen tritt nicht ein. Will man neben dem Kupfer auch das Eisen ermitteln, so bestimmt man die Summe beider Metalle und nimmt die Differenz zwischen den beiden Bestimmungen. Man gibt zu der Lösung der Salze 1 g Jodkalium und 5 ccm Essigsäure und titriert nach $\frac{1}{4}$ stündiger Einwirkung. Die Arbeitsweise ist sehr einfach und erübrigt die umständliche Entfernung des Eisens.

¹⁾ Chem. Ztg. 41, 763 (1917).