Concentration entfärbt und das vorhandene Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt.

Der Rückstand im Kolben wurde mit 10 cc starker Salzsäure übergossen und die Destillation wiederholt; das Destillat fing man nunmehr in 10 cc Wasser auf, damit der schliessliche Säuregehalt der Flüssigkeit einer halb concentrirten Säure entsprach und dieselbe somit nach dem Entfärben durch Zinnchlorür für die Arsenprobe mit Schwefelwasserstoff unmittelbar geeignet war. In gleicher Weise wurde der Rückstand mehrere Male behandelt, bis in dem Destillate kein Arsen mehr vorhanden war.

Nach den mitgetheilten Versuchen gelingt in dieser Weise der Nachweis von 0,0001 g Arsen bei Gegenwart von etwa 0,4—0,5 g Antimon oder Zinn. Eine einzige Destillation scheint zu genügen, um 0,003 g Arsen in das Destillat überzuführen, während die Verflüchtigung von 0,01 g Arsen vier auf einander folgende Destillationen mit je 10 cc starker Salzsäure erfordert und auch grössere Arsenmengen durch genügend oft wiederholte Destillationen entfernt werden können. Bleibt nach der ersten Destillation nur ganz wenig Jod zurück, so kann man auch zum Ziele gelangen durch Auflösen des Rückstandes in halbverdünnter Salzsäure, Entfärben des Jods mit genau der erforderlichen Menge schwefliger Säure oder Natriumthiosulfat und Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Antimon kann zwar bei der Behandlung theilweise mit in das Destillat übergehen, besonders wenn viel vorhanden ist, doch bleibt dasselbe bei vorsichtig geleiteter Destillation auch dann noch in dem Rückstande nachweisbar, wenn dessen ursprüngliche Menge nicht mehr wie 0,0001 g beträgt. Bei grossen Antimonmengen kann das Auftreten der rothbraunen Dämpfe von Antimontrijodid in dem Destillationsrohr als Anzeichen dafür dienen, dass die Concentration nicht weiter fortzusetzen ist.

Ebenso wie Antimon kann auch Zinn in das Destillat übergehen, doch bleibt nach den Verfassern stets eine zum Nachweis genügende Menge zurück.

Ueber die Bestimmung des Schwefels in Sulfiden, sowie über die gleichzeitige Ermittlung ihres Arsengehaltes. P. Jannasch¹⁾ hat die früher von ihm vorgeschlagene Methode, nach welcher die Sulfide

¹⁾ Zeitschrift für anorgan. Chemie 6, 303.

durch Glühen im Sauerstoffstrome aufgeschlossen werden,¹⁾ vereinfacht und in einer Weise erweitert, dass bei arsenhaltigen Sulfiden neben der Bestimmung des Schwefels zugleich die Ermittlung des Arsengehaltes möglich ist.

Jannasch bewirkt die Zersetzung der Sulfide in einem Gefässe, welches in etwas anderen Dimensionen schon früher von ihm und W. Remmler²⁾ benutzt worden ist. Das Gefäss³⁾ fasst, exclusive Ansatzröhren, 18—20 cc, das Einfüllrohr hat eine Länge von etwa 10 cm bei 10—11 mm im Lichten, während das eingeschliffene Eintauchrohr 17,5 cm lang, an der Schlißstelle 9—8 und am Ende 7,5 mm weit ist.

Dem Gefässe wird einerseits aus einem Sauerstoffgasometer getrockneter und gereinigter Sauerstoff zugeführt, während dasselbe andererseits durch das Eintauchrohr mit einer doppelt tubulirten Absorptionskugel in Verbindung steht. Auf diese folgen eine oder zwei Peligot'sche Röhren und als Abschluss ein Erlenmeyer'scher Kolben von 900—1000 cc Inhalt; der letztere ist mit einem Uhrglase bedeckt, durch dessen Durchbohrung eine zweimal rechtwinklig gebogene Röhre bis nahe zum Boden führt. Ein grosser Rauminhalt des Endgefässes ist nicht ohne Bedeutung, indem dadurch die dampfenden Zersetzungsproducte von der Absorptionsflüssigkeit bequem zurückgehalten werden.

Zur Analyse nimmt man nicht mehr als 0,6 bis höchstens 0,75 g recht feines Pulver und schüttet dasselbe ohne Benutzung eines Einfülltrichters direct in das Rohr. Die Art, die Stärke, sowie die Dauer der Erhitzung richtet sich ganz nach der mehr oder weniger leichten Oxydationsfähigkeit und Zersetzlichkeit des zu oxydirenden Sulfids. Durchschnittlich erledigt sich die ganze Reaction in aller kürzester Zeit, und es ist selten nöthig, das Glühen länger als eine halbe Stunde fortzusetzen. Nach Ansicht des Verfassers wird sich der beschriebene Apparat auch äusserst vortheilhaft anwenden lassen in Fällen, wo bei gleichzeitigem Vorhandensein von Kalk- und Barytverbindungen gewisse Mengen des Schwefels in nicht flüchtiger Sulfatform zurückgehalten werden, indem man solche Producte nachträglich in einem mit Ammoniumcarbonat beladenen Luftstrome weiterglüht und so den Rest an Schwefelsäure als Ammoniumsulfat übertreibt.

1) Diese Zeitschrift **33**, 217.

2) Diese Zeitschrift **33**, 75.

3) Derartige Apparate fertigt die Firma Desaga in Heidelberg.

Diese Anschauung von Jannasch ist jedenfalls nicht zutreffend, da Baryumsulfat und Calciumsulfat sich weder in einem mit Ammoniumcarbonat beladenen Luftstrome, noch, gemischt mit Ammoniumcarbonat, geglüht irgend wesentlich, geschweige denn vollständig zersetzen werden. Will man in dem von Jannasch angedeuteten Falle, dass neben Sulfiden Sulfate von Baryum und Calcium vorliegen oder sich gebildet haben können, den Gesamtgehalt an Schwefel feststellen, so wird die Anwendung der Schmelzmethode, Zusammenschmelzen des Erzes mit Soda und Salpeter, das Beste und Einfachste sein und bleiben.

Hz. u. W.

Liegen arsenhaltige Sulfide vor, so wird nach Jannasch, nachdem die Zersetzung im Sauerstoffstrome beendet ist, der Sauerstoffgasometer nebst Trockenflasche mit einem Salzsäuregas-Entwickler und einer mit Schutzrohr und Chlorcalciumröhre versehenen Schwefelsäure-Trockenflasche vertauscht. Bei der Analyse des Arsenkieses wird die Absorptionskugel mit 3 procentiger Wasserstoffsuperoxydlösung gefüllt, der man 5 cc concentrirte Salpetersäure¹⁾ hinzufügt; für die Peligot'sche Röhre und den Erlenmeyer'schen Kolben verdünnt man das betreffende Gemisch mit dem gleichen Volumen Wasser. Zunächst erfolgt die Oxydation im Sauerstoffstrome. Das Erhitzen bewirkt man mit einem Spaltbrenner, dessen Flamme die Gesamtoberfläche des Hauptgefäßes umspült. Man erhitzt anfangs nur gelinde, da sich schon hierbei der Beginn der Oxydation durch Selbsterglühen des Pulvers bemerklich macht und danach freiwillig fortsetzt. Erst nach einiger Zeit steigert man die Hitze. Gleichzeitig mit den Sauerstoffverbindungen des Schwefels sublimirt ein Theil des Arsens²⁾ als arsenige Säure über, welche man mit einer gewöhnlichen Flamme bis in den abwärts führenden Theil des Gefäßes übertreibt. Hat man lange und stark genug im Sauerstoffstrome erhitzt, so lässt man allmählich erkalten und nimmt nun die Behandlung des Rückstands in einem getrockneten und erhitzten Salzsäurestrom vor. Versuche das Arsen vollständig im Sauerstoffstrome überzutreiben, waren erfolglos; als unbrauchbar erwies sich auch ein vorsichtiges Erhitzen des Rückstands im trocknen Salzsäurestrom mit freier Flamme, da hierbei Eisenchlorid überdestillirte. Da-

1) Bei den arsenfreien Sulfiden fällt dieser Zusatz von Salpetersäure selbstverständlich weg.

2) Bei zu lebhafter Hitze im Anfang mengt sich dem Sublimat eine Spur gelbes Arsensulfid bei, welches aber später durch Wasserstoffsuperoxyd völlig oxydirt wird.

gegen führte das Erhitzen im Wasserbade zum Ziele. Zu diesem Zwecke wird das Zersetzungsgefäß in eine mit Wasser gefüllte, tiefe Porzellanschale eingetaucht, worauf man bei Kochhitze $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden einen lebhaften Salzsäurestrom über die Substanz leitet. Diese Zeit genügt sicher, um alles Arsen als Arsenschlorür auszutreiben.

Nach Beendigung der Salzsäuredestillation verdampft man die Vorlageflüssigkeiten in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volumen (20—25 cc) ein, wobei man ab und zu der verdampfenden Flüssigkeit kleine Mengen von concentrirter Salpetersäure hinzufügt, um etwaige Verflüchtigungen von Arsen zu vermeiden. Die so erhaltene Flüssigkeit wird hierauf in einem Becherglase auf circa 200 cc verdünnt und in kochender Lösung mit einer ebenfalls kochenden, berechneten Baryumchloridmenge gefällt. Der erhaltene Niederschlag darf erst nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt werden. Die gleichzeitige Gegenwart von Salzsäure und Salpetersäure in der Flüssigkeit beeinträchtigt die Genauigkeit der Bestimmung in keiner Weise; vor allem muss aber der erforderliche Ueberschuss an freier Säure vorhanden sein, um sicher alles Arsen in Lösung zu erhalten. Die Schwefelsäure kann auch in der ursprünglichen, aber genügend verdünnten Gesamtflüssigkeit direct gefällt werden. Diese Fällung muss aber lange stehen gelassen werden, weil sonst etwas Baryumsulfat gelöst bleibt. In dem Filtrate ist der geringe Ueberschuss an Baryumsalz mit einem gleichfalls möglichst geringen Ueberschuss an verdünnter Schwefelsäure zu entfernen, ehe man unter den vorher erwähnten Bedingungen die Flüssigkeit von Neuem in einer Porzellanschale auf ein kleines Volumen zur Fällung der Arsensäure einengt. Hat sich hierbei etwas Kieselsäure abgeschieden, so verdünnt man zunächst mit möglichst wenig Wasser und filtrirt dieselbe ab. Die sodann deutlich ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit wird schliesslich kalt mit einer ebenfalls berechneten Menge von Magnesiumchlorid gefällt und der Niederschlag in bekannter Weise bestimmt. Tritt bei dem Uebersättigen der sauren Flüssigkeit mit Ammoniak ein Niederschlag von Thonerdehydrat auf, so ist dessen Entfernung durch Filtration nicht zulässig, da er arsenhaltig sein kann; es ist vielmehr anzurathen, von Neuem in Salzsäure zu lösen und die Arsenfällung bei Gegenwart von etwas Citronensäure (circa 0,5 g) vorzunehmen. Da sich dem Arsenniederschlage leicht basische Magnesiumverbindungen beimischen können, so ist bei zu hohen Resultaten das

Magnesiumpyroarseniat wieder in Salzsäure zu lösen und die Fällung des Arsens mit überschüssigem Ammoniak unter Zusatz von höchstens 3 Tropfen Magnesiumchloridlösung zu wiederholen.

Den im Oxydationsgefässe verbleibenden, nicht flüchtigen Rückstand von Eisenoxyd und Gangart, welcher sich bei den Versuchen des Verfassers stets als frei von Arsen erwies, löst man am zweckmässigsten im Apparate selbst durch Zufügen von concentrirter Salzsäure und fortgesetztes Erwärmen im kochenden Wasserbade. Die Bestimmung des Eisens und sonstiger Metalle erfolgt nach bekannten Methoden.

Die im Vorstehenden beschriebene Methode bietet in vielen Fällen erhebliche Vortheile gegenüber der Oxydation im Porzellanschiffchen. Die Benutzung des letzteren ist dagegen bei leicht zersetzlichen Sulfiden, wie Realgar, Antimonit etc. vorzuziehen. In solchen Fällen verwendet Jannasch ein 30—35 cm langes, dünnwandiges Kaliglasrohr, an dessen Ende ein engeres Rohr stumpfwinklig angesetzt und in einem Abstände von etwa 5 cm mit einem 15—16 cm langen Einschliffrohr versehen ist. Auch hier kann die Erhitzung der Substanz im Porzellan- oder Platinschiffchen mit einem einfachen Flachbrenner vorgenommen werden; dergleichen bleibt die Anordnung der mit Wasserstoffsuperoxyd beschickten Absorptionsapparate dieselbe. Kleine Mengen sich mitverflüchtigender Oxyde, wie Antimonoxyd und Zinkoxyd, lassen sich nun in dem Rohre besser zurückhalten, indem man den Raum unmittelbar vor der Biegung mit einer kurzen Schicht von Kaliglasstückchen ausfüllt.

Für die Schwefelbestimmungen in bleihaltigen Sulfiden sind wieder besondere Einrichtungen zu treffen, über welche der Verfasser spätere Mittheilungen in Aussicht stellt.

Eine Reaction auf Kohlenoxydgas hat Berthelot¹⁾ beobachtet. Kohlenoxydgas reducirt ammoniakalische Silberlösung. Man bereitet die letztere, indem man zu einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd tropfenweise verdünntes Ammoniak fügt, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich eben wieder vollständig gelöst hat. Wenn man in diese Lösung einige Blasen von Kohlenoxydgas einleitet, zeigt sich in der Kälte eine Braunfärbung; bei dem Aufkochen bildet sich ein reichlicher schwarzer Niederschlag. Die Reaction tritt auch mit einer wässrigen Lösung von Kohlenoxydgas ein. Sie ist äusserst empfindlich und vollzieht sich auch in Gegenwart einer grossen Menge

¹⁾ Compt. rend. **112**, 597.