gerechtfertigt war oder nicht, kann ich getrost dem Urtheile aller Unparteiischen überlassen; jedenfalls freut es mich, dass es zu einer so genauen Prüfung der Methoden geführt hat; denn es sind erst durch diese einerseits die Fehlerquellen der Methoden, andererseits die Umstände, unter denen sie zuverlässige Resultate liefern, genau bekannt geworden.

Unter diesen Verhältnissen erhalten des Verfassers Methoden erst ein wirkliches Interesse für die analytische Chemie. Ich lasse daher hier noch die früher*) von demselben angegebenen Methoden folgen, nach welchen Schwefelarsen und Schwefelantimon in zur Titrirung geeignete Lösungen übergeführt werden, indem ich bei Schwefelarsen mich an die Fassung halte, welche mir Kessler in einem Briefe vom 6. Oktober 1863 mittheilte, in Betreff des Antimons aber mich nach Seite 68 in Pogg. Annal. 118 richte. Schwefelarsen, gleichgültig ob es As_2S_3 , $\text{As}_2\text{S}_5 + x\text{S}$ oder As_2S_5 ist, bringt man mit dem Filter in einen Kolben, übergiesst mit einer fast gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid in Salzsäure von 1,12 spec. Gew., digerirt etwa 10 Minuten im Wasserbade, bis der Niederschlag rein weiss geworden, verdünnt etwas (vergl. oben 2), setzt titrirte Lösung von chromsaurem Kali zu, bis zum starken Vorwalten, und schliesslich nach geeignetem Warten Eisenoxydauflösung. — Schwefelantimon wird in Salzsäure bei gelinder Wärme gelöst, der noch absorbirte Schwefelwasserstoff wird — um kein Chlorantimon zu verflüchtigen — nicht durch Kochen ausgetrieben, sondern durch eine zur Bildung des Sulfochlorids hinreichende Menge einer salzsauren Auflösung von Quecksilberchlorid entfernt. Die Bestimmung kann alsdann nach 3 oder nach 7 vorgenommen werden.

Entdeckung des Arsens in Kupfer. Zur raschen und sicheren Prüfung metallischen Kupfers, namentlich des zur Reinsch'schen Arsenprobe zu verwendenden, auf Spuren von Arsen, erhitzt W. Odling (Chem. News 1863. N. 189. p. 27) das in kleine Stückchen zertheilte in einem Tubulatretörtchen mit einem Ueberschuss von Salzsäure und einer zur Lösung des Kupfers genügenden Menge arsenfreien Eisenchlorids. Nachdem man die Destillation bis zum Trockenwerden des Rückstandes fortgesetzt und wohl auch die Operation unter Zusatz neuer Salzsäure wiederholt hat, prüft man den Inhalt der Vorlage, in welche man anfangs etwas Wasser gegeben hat, auf einen Gehalt an Arsen-

*) Pogg. Annal. 95. 213.

chlorür, sei es mittelst Schwefelwasserstoffs, oder mit Hülfe des Reinschen Verfahrens. — Um das Eisenchlorid arsenfrei zu erhalten, dampft es der Verfasser ein oder zwei Mal mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne ein.

Verhalten der Salpetersäure im Marsh'schen Apparate. Unter dieser Ueberschrift veröffentlicht Dr. Rieckher (Neues Jahrb. f. Pharm. 20, 3) einige Versuche, durch welche nachgewiesen werden soll, dass die Salpetersäure, weil sie durch den nascirenden Wasserstoff in Ammoniak übergeführt werde, im Marsh'schen Apparate ganz unschädlich sei. Weiter werden Versuche in Aussicht gestellt, die Salpetersäure und die Chlorsäure auf diesem Wege zu bestimmen. — Ich finde mich veranlasst, hierzu Folgendes zu bemerken. Der Grund, weshalb von Anfang an von allen Chemikern, welche sich mit der Marsh'schen Methode beschäftigt haben, darauf aufmerksam gemacht worden ist, dass Salpetersäure enthaltende Flüssigkeiten nicht in den Entwicklungsapparat gebracht werden sollen, ist einfach der, dass die Salpetersäure der Entwicklung des Wasserstoffs entgegenwirkt, indem sie unter seinem Einflusse in Ammoniak übergeführt wird. Während dieses Aktes wirkt aber das Zink auf die vorhandene Arsenlösung ein, es scheidet sich Arsen und festes Wasserstoffarsen ab, und das einmal abgeschiedene liefert bekanntlich mit später sich entwickelndem Wasserstoffgas kein Arsenwasserstoffgas mehr. Die Anwesenheit von Salpetersäure beeinträchtigt somit jedenfalls die Empfindlichkeit der Marsh'schen Probe aufs Wesentlichste, indem sie Veranlassung gibt, dass sich mehr Arsen abscheidet und weniger als Arsenwasserstoffgas entwickelt. Diess der Nachtheil kleinerer Salpetersäuremengen; bei Anwesenheit grösserer Quantitäten sieht man rothe Dämpfe von Untersalpetersäure auftreten, neben denen bekanntlich Arsenwasserstoff nicht existiren kann.

Was die Salpeterbestimmungsmethode betrifft, welche der Verf. noch weiter prüfen will, so bemerke ich, dass diese Methode schon vor längeren Jahren von Martin*) vorgeschlagen und von mir**) als ganz ungenaue Resultate liefernd bezeichnet worden ist. Dass die Methode ausgezeichnet wird, sobald man den nascirenden Wasserstoff in alkalischer Lösung einwirken lässt, ist in dem letzten Jahre des Ausführlichsten erörtert worden; vergl. diese Zeitschrift 1. 87. — 2. 14 und 75. — Die Methode, Chlorsäure durch nascirenden Wasserstoff zu re-

*) Compt. rend. 37. 947.

**) Anl. zur quant. Analyse, 4. Aufl. 372.