eine vollständige ist. Nach den betreffenden Versuchen ist es zweckmässig, die Fällung bei Gegenwart beträchtlicher Mengen von Chlorammonium mittelst überschüssigen phosphorsauren Natron-Ammoniaks, des sogenannten Phosphorsalzes, zu bewirken.

Bei der Ausführung wurden 26 cc einer Cadmiumlösung, welche 19,84 g Cadmium im Liter enthielt, mit 25 cc einer kalt gesättigten Lösung von Chlorammonium versetzt. Nachdem zum Sieden erhitzt worden war, wurden weiter 50 cc einer gleichfalls kalt gesättigten Lösung von Phosphorsalz zugefügt, welche man zuvor auf etwa 60° C. erwärmt hatte, und nun nochmals wenige Augenblicke gekocht. Unter diesen Bedingungen wird der zuerst flockige Niederschlag von phosphorsaurem Cadmiumoxyd in kurzer Zeit in krystallinisches phosphorsaures Cadmiumoxyd-Ammoniak umgewandelt. Man lässt hierauf erkalten, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und trocknet ihn bei 100° C. Der Niederschlag wird dann vom Filter getrennt, was so vollständig gelingt, dass es kaum nöthig erscheint, dasselbe zu veraschen, und schliesslich bei dunkler Rothgluth in einem Porzellantiegel erhitzt. Das pyrophosphorsaure Cadmiumoxyd bleibt als weisse, glänzende, nicht hygroskopische Masse zurück, welche bei Rothglühhitze nicht flüchtig ist, wohl aber bei lichter Rothgluth schmilzt, was jedoch zu vermeiden ist, da die geschmolzene Verbindung fest an den Wänden des Tiegels haftet.

Die nach dieser Methode erzielten Resultate stimmen genau mit denen überein, welche der Verfasser bei der Bestimmung des Cadmiums als Schwefelcadmium erhielt.

Die Abscheidung des Cadmiums als phosphorsaures Cadmiumoxyd-Ammoniak ist dagegen unvollständig, wenn freie Essigsäure, essigsaure Alkalien oder essigsaures Ammon zugegen sind.

Zur Bestimmung des Arsens. F. Reich und später Th. Richter*) haben folgende Methode zur Bestimmung des Arsens ausgearbeitet, welche zu Freiberg in Sachsen im Gebrauch ist:

0,5 g des fein gepulverten Erzes werden in einem mit einem Uhrglas bedeckten Porzellantiegel**) mit concentrirter Salpetersäure gelinde erwärmt, bis der Rückstand hell erscheint und der ausgeschiedene

*) Post, Chemisch-technische Analyse, p. 396.

**) Nach Albert H. Low, Chem. News 48, 85, soll man auch einen Platintiegel anwenden können.

Schwefel eine rein gelbe Farbe angenommen hat. Nach beendeter Zersetzung spült man das Uhrglas in den Tiegel ab und erhitzt den Tiegel auf dem Sandbade, um den Säureüberschuss zu verjagen; hierbei ist jedoch ein vollständiges Eintrocknen zu vermeiden. Zu dem Inhalt des Tiegels fügt man nun 4 g kohlensaures Natron, trocknet die Masse vollständig aus, setzt weiter 4 g Salpeter zu und erhitzt während 10 Minuten zum Schmelzen. Nach dem Erkalten der Schmelze zieht man dieselbe mit heissem Wasser aus, säuert das alkalische, alles Arsen als arsensaures Natron enthaltende Filtrat mit Salpetersäure in geringem Ueberschusse an, treibt durch Erwärmen die Kohlensäure aus, gibt 10 cc einer Silberlösung, welche im Liter 100 g Silber enthält, hinzu und neutralisirt mit ganz verdünntem Ammoniak.

Der entstehende Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd wird abfiltrirt, ausgewaschen, gut getrocknet, vom Filter getrennt, letzteres verascht und schliesslich der mit der Asche vereinigte Niederschlag mit 10 Centner Probirblei und etwas Borax in einem Probirscherben gemischt und das Silber in der üblichen Weise bestimmt. Der Gehalt an Arsen lässt sich aus dem gefundenen Silber leicht berechnen; 100 Theile Silber zeigen 23,15 Theile Arsen an.

Leroy W. Mc. Cay*) unterwarf nun die eben angeführte Methode von Reich und Richter einer Prüfung und zwar beschäftigte er sich zunächst mit der Frage, ob die Arsensäure durch Zusatz von überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd und nachherige Neutralisation mit Ammoniak vollständig gefällt werde. Die in dieser Hinsicht ausgeführten Versuche ergaben jedoch, dass in der in Bezug auf Lackmuspapier neutralen Flüssigkeit stets noch kleine Mengen Arsen als arsensaures Silberoxyd in Lösung bleiben.

Dieser Uebelstand lässt sich nach Mc. Cay auf folgende Weise vermeiden :

Zu der salpetersauren, die Arsensäure enthaltenden Lösung setzt man salpetersaures Silberoxyd im Ueberschuss, erhitzt zum Sieden und rührt heftig mit einem Glasstabe um, bis die Flüssigkeit sich zu klären anfängt; man lässt dann auf etwa 40° C. abkühlen und gibt aus einer Bürette tropfenweise ganz verdünntes Ammoniak hinzu, rührt aber nach dem jedesmaligen Zusatz tüchtig um und fährt mit dem Zufügen von Ammoniak so lange fort, bis ein Tropfen in der klaren Flüssigkeit keine

*) Chem. News 48, 7; vom Verfasser eingesandt.

Trübung mehr hervorbringt. In der jetzt abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich Arsen mittelst Schwefelwasserstoffs nicht nachweisen.

Bekanntlich wird aber Silberoxyd aus neutralen Lösungen der Silbersalze durch Ammoniak gefällt und nur durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder in Lösung übergeführt. Es wirft sich daher die weitere Frage auf, ob unter den oben angegebenen Verhältnissen mit dem arsensauren Silberoxyd nicht auch Silberoxyd niedergeschlagen werde. Die Versuche von McCay ergaben jedoch, dass kein Silberoxyd durch Ammoniak ausgeschieden wird, so lange die Flüssigkeit keine alkalische Reaction auf Lackmuspapier zeigt.

Die Löslichkeit des arsensauren Silberoxyds in salpetersaurem Ammon ist nach den Versuchen von McCay so gering, dass man dieselbe nicht weiter in Betracht zu ziehen braucht.

Da die Bestimmung des Arsens durch Cupellation des Silbers nach Reich und Richter nur in besonders für diesen Zweck eingerichteten Laboratorien möglich ist, so schlägt McCay, um die Methode einer schnelleren und allgemeineren Anwendung fähig zu machen, vor, folgendermaassen zu verfahren:

Die neutrale Arsensäurelösung wird zum Sieden erhitzt und mit einer überschüssigen, abgemessenen Menge einer Silberlösung von bekanntem Gehalt*) versetzt. Nach dem Absitzen des Niederschlags, welches man durch Umrühren befördert, lässt man auf etwa 40° C abkühlen und fügt dann aus einer Bürette tropfenweise verdünntes Ammoniak**) zu, bis ein Tropfen keine neue Trübung mehr hervorruft. Dieser Punkt ist sehr genau zu treffen, da in der warmen Flüssigkeit der Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd sich bei heftigem Umrühren schnell und vollständig absetzt.

Der Niederschlag wird dann abfiltrirt und gut ausgewaschen; in dem Filtrate bestimmt man nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Silber titrimetrisch nach J. Volhard***).

Die hierbei gefundene Silbermenge von der im Ganzen verbrauchten abgezogen, ergibt die dem vorhandenen Arsen entsprechende Silbermenge.

Die von McCay mitgetheilten Beleganalysen stimmen sowohl unter einander, als auch mit Controlanalysen, bei welchen er die Arsen-

*) 39,352 g $\text{AgNO}_3 = 25 \text{ g Ag}$ in einem Liter.

**) 100 cc $(\text{NH}_4) \text{OH}$ auf ein Liter verdünnt.

***) Diese Zeitschrift 17, 482.

säure als arsensaure Ammon-Magnesia abgeschieden hatte, sehr gut überein.

Richard Pearce*) hat nun folgende ähnliche Methode empfohlen:

Man schmilzt die arsenhaltige, fein gepulverte Substanz mit der 6—10fachen Menge eines Gemisches von gleichen Theilen Soda und Salpeter zusammen, weicht die Schmelze mit Wasser auf, filtrirt den ungelösten Rückstand ab, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und treibt die Kohlensäure und gebildete salpetrige Säure durch Kochen aus. Nach dem Abkühlen versetzt man weiter mit Ammoniak, bis eben Lackmuspapier eine schwach alkalische Reaction zeigt**), und fällt dann mit salpetersaurem Silberoxyd in geringem Ueberschusse. Der entstehende Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und in verdünnter Salpetersäure gelöst, wobei etwa vorhandenes Chlorsilber zurückbleibt.

In der sich so ergebenden Lösung von arsensaurem Silberoxyd bestimmt Pearce nun den Silbergehalt titrimetrisch nach Volhard und berechnet hieraus das vorhandene Arsen***).

Da es nach den Angaben von Mc.Cay scheinen könnte, als ob die Methode von Pearce die Möglichkeit ausser Acht liesse, dass durch den Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction Silberoxyd gefällt werden könne, so weist Albert H. Low†) darauf hin, dass Pearce unter anderen Bedingungen arbeite, wie Mc.Cay. Es sei nämlich bei der Methode von Pearce stets salpetersaures Ammon in so beträchtlicher Menge vorhanden, dass durch den Einfluss desselben die geringen in Betracht kommenden Quantitäten von Silberoxyd gelöst bleiben.

Low hält die schwach alkalische Reaction der Flüssigkeit für unbedingt erforderlich, da eine neutrale, viel Arsen enthaltende Lösung von durch Schmelzen erhaltenem arsensaurem Natron auf Zusatz einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd eine saure Reaction

*) Engineering and Mining Journal 1883, p. 256. — Chem. News 48, 85.

**) Ein hierbei entstehender Niederschlag von Thonerde etc. würde zweckmässig abfiltrirt.

***) Verbindungen, wie Molybdänsäure und Phosphorsäure, dürfen natürlich nicht zugegen sein.

†) Chem. News 48, 85.

annehme*), weshalb auch stets ein nochmaliges Prüfen des Filtrates bei der fraglichen Methode geboten sei.

Low macht ferner darauf aufmerksam, dass bei der Methode von McCay ein etwaiger Chlorgehalt der Reagentien Fehler verursachen müsse.

Die Genauigkeit der Methode von Pearce haben weiter O. J. Frost**), sowie G. W. Lehmann und W. Mager***) durch Versuche bestätigt. Die Letzteren haben die Methode zur Bestimmung des Arsens in Kupfersorten verworthen.

Zur Ausführung wurden, da Bohrspäne aus verschiedenen Theilen derselben Probe im Arsengehalt erheblich von einander abwichen, stets 100 g Kupfer in Salpetersäure gelöst und die Lösung auf 500 cc verdünnt. 100 cc dieser Lösung versetzten Lehmann und Mager dann mit einem erbsengrossen, in Salpetersäure gelösten Stückchen Eisenvitriol und übersättigten mit Ammoniak. Der entstehende, die Arsensäure enthaltende Niederschlag wurde nun heiss abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen in der oben angegebenen Weise nach Pearce geschmolzen.

Ueber die Einwirkung des übermangansäuren Kalis auf unterschwefligsaures Natron. M. Hönig und E. Zatzek†) haben früher mitgetheilt, dass in alkalischer Lösung die Hyposulfite der Alkalien durch übermangansäures Kali bereits in der Kälte vollständig in Sulfate übergeführt werden nach der Gleichung:

M. Gläser††) hat nun die von Hönig und Zatzek aufgestellte Umsetzungsgleichung nachgeprüft und auf Grund seiner Versuche, bezüglich deren ich auf das Original verweise, dieselbe als nicht richtig bezeichnet.

Hönig und Zatzek hatten weiter angegeben, dass in neutraler Lösung die Oxydation der Hyposulfite mittelst übermangansäuren Kalis keine vollständige sei.

*) Wahrscheinlich in Folge einer der beiden nachstehenden Umsetzungen:

**) Chem. News 48, 85.

***) American Chemical Journal 7, 112,

†) Monatshefte für Chemie 4, 738. — Diese Zeitschrift 23, 222.

††) Monatshefte für Chemie 6, 329.