

Schiffchen, schiebt dieses in die Röhre a b an die aus der Figur zu ersiehende Stelle, setzt den ein kurzes, offenes Glasröhrchen tragenden Stopfen bei a ein, öffnet den Hahn f (Glashahn oder Schraubenquetschhahn) und etablirt hierdurch einen mässigen Luftstrom von a nach b hin. Man erhitzt dann den Inhalt des Schiffchens erst schwach, allmählich stärker, zuletzt stark. Es bildet sich bald nahe an c (zwischen c und b) ein weisses, allmählich stärker werdendes Sublimat.

Sobald aus dem Schiffchen alles Flüchtige verflüchtigt ist, lässt man erkalten und zieht das Schiffchen mittelst eines mit einem Häkchen versehenen Drahtes aus der Röhre. Ist in dem Schiffchen nichts zurückgeblieben, so ist Gold und Platin nicht zugegen, — findet sich in demselben ein Rückstand von metallischem Aussehen, so war die Einwirkung des Ammonsalzgemenges eine genügende, — hat dagegen der Rückstand ein Aussehen, welches darauf schliessen lässt, dass noch nicht alles Zinn, Antimon oder Arsen verflüchtigt ist, so überschichtet man denselben nochmals mit etwas der Mischung von Chlorammonium und salpetersaurem Ammon, schiebt das Schiffchen wieder in die Röhre und erhitzt nochmals wie früher.

Man löst nun den metallischen Rückstand im Schiffchen in Königswasser und prüft die Lösung auf Gold und Platin, spült alsdann die Röhre a b mit Hilfe des in dem Kochfläschchen d vorgeschlagenen Wassers (welches bei Anwesenheit von Antimon zuweilen weisslich getrübt erscheint) aus, erwärmt die meist trübe Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Salzsäure bis sie klar geworden, fällt mit Schwefelwasserstoff und prüft den Niederschlag auf Zinn, Antimon und Arsen.

Das Verfahren dürfte auch zu anderen ähnlichen Zwecken und bei Einhaltung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln auch wohl zu quantitativen Scheidungen geeignet sein, doch liegen darüber noch keine Erfahrungen vor.

---

## Ueber die Bestimmung der Arsensäure und Borsäure in Mineralwassern.

Von

**R. Fresenius.**

Bei der von mir neu ausgeführten und eben vollendeten Analyse des Wassers vom Kochbrunnen in Wiesbaden hatte ich mir die Aufgabe gestellt, auch die darin in kleinen Mengen vorhandene Arsensäure und

Borsäure quantitativ zu bestimmen. Die Borsäure hatte ich früher nur nachgewiesen aber nicht quantitativ bestimmt, und die früheren Bestimmungen der Arsensäure, welche von mir und Anderen ausgeführt worden sind, gründeten sich alle auf Bestimmung der Arsensäure und des Eisenoxyds im Quellensinter und Berechnung der Arsensäure im Kochbrunnenwasser unter der auf unsicherer Grundlage stehenden Annahme, dass das im Sinter gefundene Verhältniss zwischen Eisenoxyd und Arsensäure auch für das Wasser Geltung habe.

Die von mir angewandten Methoden liessen den Zweck gut erreichen und obgleich bei denselben nur bekannte Abscheidungs- und Bestimmungsarten combinirt worden sind, scheinen sie mir doch einer kurzen Mittheilung werth. Man wird erkennen, dass sich mit der Bestimmung der Arsensäure auch eine solche der Phosphorsäure in einfachster Weise verbinden lässt.

### 1. Bestimmung der Arsensäure.

Der Inhalt zweier grosser Ballons (92650 g Wasser) wurde zur Oxydation des vorhandenen kohlensauren Eisenoxyduls mit etwas unterchlorigsaurem Natron versetzt und dann mit Salzsäure bis zu deutlich saurer Reaction. Man fügte nun noch etwas Eisenchlorid, dann überschüssigen, reinen, gefällten, kohlensauren Kalk zu, mischte wiederholt und liess schliesslich den entstandenen ockerfarbenen Niederschlag sich absetzen. Derselbe musste neben überschüssigem Eisenoxydhydrat alle Arsensäure und Phosphorsäure enthalten. Man filtrirte ihn ab, wusch ihn aus, löste in Salzsäure von 1,10 specifischem Gewicht, brachte die Lösung in einen Destillirapparat, fügte Eisenchlorür zu, destillirte bis auf einen kleinen Rest ab, fügte zum Rückstand wieder von derselben Salzsäure, destillirte neuerdings und wiederholte dies, bis das letzte Destillat durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gefällt wurde. Die vereinigten Destillate, mit Schwefelwasserstoff gefällt, lieferten schön gelbes Arsensulfür, welches auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und nach dem üblichen Auswaschen mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol gewogen wurde. Im gegebenen Fall wurden so 0,0150 g Arsensulfür erhalten. Alle verwandten Reagentien waren vorher in analoger Art geprüft und als arsenfrei befunden worden.

Verdampft man den Destillationsrückstand zur Abscheidung der Kieselsäure im Wasserbade, behandelt mit Salzsäure und Wasser und

verdampft die Lösung wiederholt mit Salpetersäure, so kann man aus derselben die Phosphorsäure ohne Weiteres als phosphormolybdänsaures Ammon fallen.

## 2. Bestimmung der Borsäure.

36350 g Wasser wurden mit kohlensaurem Kali bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt und durch Abdampfen stark concentrirt. Der sich hierbei abscheidende, der Hauptsache nach aus kohlen-sauren alkalischen Erden und Eisenoxydhydrat bestehende Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen und, da er sich bei vorgenommener Prüfung noch als borsäurehaltig erwies, in Salzsäure gelöst und diese Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser nochmals in Siedehitze mit kohlen-saurem Kali gefällt. Das von dem nun borsäurefreien Niederschlage getrennte Filtrat wurde mit dem ersten vereinigt und bis zur feuchten Salzmasse eingedampft, die Borsäure durch Ansäuern mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und mit Alkohol von 96 Volumprocent extrahirt. Auf diese Weise ergab sich eine alle Borsäure enthaltende alkoholische Lösung, welche mit Kalilauge im Ueberschusse versetzt, abdestillirt und auf einen kleinen Rest eingedampft wurde. Den Rückstand säuerte man wieder mit Salzsäure an, extrahirte mit Alkohol, behandelte die alkoholische Lösung wie zuvor und verfuhr mit dem sich hierbei ergebenden Abdampfungsrückstande noch ein drittes Mal in gleicher Weise. Die schliesslich erhaltene geringe Salzmasse behandelte man mit siedendem Wasser, filtrirte von einem unbedeutenden, im Wesentlichen aus Magnesiahhydrat bestehenden Rückstand ab, löste diesen nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser in etwas Salzsäure, fällte mit Kalilauge und etwas kohlen-saurem Kali und erhielt nun ein von alkalischen Erden freies Filtrat, welches neben etwas Kalihydrat alle Borsäure und etwas Kieselsäure in Gestalt von Alkalisalzen neben einer mässigen Menge anderer Alkalisalze enthielt. Zur Abscheidung der Borsäure aus dieser Lösung wählte ich das Verfahren von A. Stromeyer. Dieselbe wurde sonach in einer Platinschale mit Fluorwasserstoffsäure im Ueberschuss versetzt und zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einer Auflösung von 1 Theil essigsaurem Kali in 4 Theilen Wasser behandelt und der zurückbleibende Niederschlag zunächst mit derselben Lösung, dann mit Weingeist von 84 Volumprocent ausgewaschen. Da das so erhaltene Borfluorkalium noch Kieselfluorkalium enthielt, löste man dasselbe in siedendem Wasser, setzte Ammon zu, verdampfte, löste wieder in sie-

dendem Wasser, setzte abermals Ammon zu und operirte so 8 Mal. Hierdurch wurde das Silicium als Kieselsäure abgeschieden. Die Menge des erhaltenen reinen Borfluorkaliums betrug 0,0756 g.

---

## Ueber die Definition der Normallösungen und über den Vorschlag von Cl. Winkler zur Neugestaltung des titrimetrischen Systems.

Von

**W. Fresenius.**

Bei dem nunmehr fast durchgängig vollzogenen Uebergange von der Aequivalentformelschreibung zur Molecularformelschreibung und der damit verbundenen Veränderung der chemischen Denk- und Vorstellungsweise hat sich in Bezug auf das allgemein gebräuchliche maassanalytische System der Normallösungen eine Schwierigkeit ergeben, die vielfache Missverständnisse und Irrthümer mit sich gebracht hat, und die namentlich dem Lehrenden entgegentritt, wenn es sich um die Definition der Normallösungen handelt.

Das ganze System der Normallösungen ist so recht eigentlich hervorgegangen aus den Anschauungsweisen, die der Aequivalentformelschreibung zu Grunde lagen, so dass man sich von der alten Definition »eine Normallösung enthält in einem Liter ein Aequivalent (in Grammen ausgedrückt)«, auch nachdem die Molecularformeln allgemein üblich geworden waren, noch nicht zu trennen vermochte.

Da nun der Aequivalentbegriff an und für sich in der heutigen chemischen Denk- und Ausdrucksweise nicht vorkommt, so wurde das Aequivalent bald mit dem Atom, bald mit dem Molecül und bald mit der Valenz verwechselt; und es bereitet namentlich den Anfängern ziemliche Schwierigkeiten, sich in das Wesen der Normallösungen hineinzudenken.

Durch diese Missstände veranlasst, hat nun vor kurzem Clemens Winkler\*) vorgeschlagen, das alte titrimetrische System der Maass-

---

\*) In seinem 1883 in Freiburg erschienenen Buche: „Die Maassanalyse nach neuem titrimetrischen System“, sowie neuerdings in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin 18, 2527.