

Normalsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert und der in der Probe vorhandene Schwefel aus dem von den Röstgasen neutralisierten Alkali berechnet. Das Abrösten erfordert gewöhnlich etwa sechs Minuten und der Fehler der Methode beträgt höchstens  $-0,1\%$ ; nur der als Kalziumsulfat vorhandene Schwefel bleibt in dem Röstrückstande zurück.

**Über die Arsenbestimmung in Kiesen** hat G. Hattensaur<sup>1)</sup> eine Arbeit veröffentlicht, in welcher die verschiedenen Methoden und ihre Fehler besprochen werden und die folgende Abänderung des von R. Nahnsen<sup>2)</sup> und von W. Vilstrup<sup>3)</sup> angegebenen Verfahrens empfohlen wird. 12,5 g Kies werden mit 10 *ccm* Wasser und 1 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure übergossen und mit konzentrierter Salpetersäure aufgeschlossen. Nach beendeter Einwirkung wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur Sirupdicke eingengt und eine höhere Temperatur vermieden, weil bei dem von obigen Autoren vorgeschlagenen Einkochen bis zur breiartigen Konsistenz eine Arsenverflüchtigung zu befürchten ist. Man nimmt mit salpetersäurehaltigem Wasser auf, bringt auf 500 *ccm* und behandelt 400 *ccm* der filtrierten Lösung mit Schwefelwasserstoff. Nach den früheren Vorschlägen wird der abfiltrierte Niederschlag mit Ammoniak oder Ammoniumkarbonat behandelt. Da aber hierbei nicht immer alles Arsen in Lösung geht, löst Hattensaur den Niederschlag in Bromsalzsäure, filtriert vom Bromschwefel ab und vertreibt das überschüssige Brom. Man fällt nun entweder wieder mit Schwefelwasserstoff, wobei dann ein in Ammoniumkarbonat leicht löslicher Niederschlag erhalten wird, oder man fällt die stark ammoniakalisch gemachte Lösung mit Magnesiainmixtur, löst den abfiltrierten Niederschlag in Salzsäure, fällt mit Schwefelwasserstoff und löst das Sulfid in Ammoniumkarbonat. In der so auf die eine oder andere Art erhaltenen Lösung kann das Arsen nach einer der bekannten Methoden bestimmt werden. Der Verfasser empfiehlt, das sulfoarsensaure Ammon mit Salpetersäure zu oxydieren, die eingedampfte Lösung mit Silbernitrat zu versetzen und genau mit Ammoniak zu neutralisieren. Ist in der Lösung salpetersaures Ammon vorhanden, so schliesst der Niederschlag von Silberarseniat ( $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ ) kein Silbernitrat ein; er wird

1) Österr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenw. **59**, 175; durch Chemiker-Zeitung **35**, R. 301.

2) Vergl. diese Zeitschrift **28**, 345 (1889).

3) Chemiker-Zeitung **34**, 350.

abfiltriert, kalt gewaschen, getrocknet und nach F. Reich<sup>1)</sup> mit Probierblei angesotten und abgetrieben. 100 Teile Silber entsprechen unter Berücksichtigung der nötigen Korrekturen 23,17 Teilen Arsen.

E. Schürmann und W. Böttcher<sup>2)</sup>, welche sich gleichfalls mit der Arsenbestimmung in Kiesen beschäftigt haben, sind bei dem Verfahren der trockenen Aufschliessung nicht zu brauchbaren Resultaten gelangt. Auch bei dem Aufschluss der Kiese nach Nahnsen konnten Arsenverluste nur vermieden werden, wenn, entsprechend den Angaben von Hattensaur, die salpetersaure Lösung auf dem Wasserbade eingedampft wurde. Die Abscheidung des Arsens aus der salpetersauren Lösung und die Weiterverarbeitung des bedeutenden Schwefelwasserstoffniederschlags sind jedoch umständlich und zeitraubend; zudem hat sich, entgegen den Beobachtungen von Hattensaur, das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag häufig noch als arsenhaltig erwiesen. Die Verfasser gingen daher zu der Destillationsmethode über und haben, um das Arsen in eine für die Destillation geeignete Lösung überzuführen, die Kiese mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure oxydiert. Zur Reduktion der gebildeten Arsensäure wurde schweflige Säure benutzt und die Destillation nach M. Rohmer<sup>3)</sup> bei Gegenwart von Kaliumbromid in einem Strome von Chlorwasserstoff und schwefliger Säure vorgenommen.

Der Gang des Verfahrens ist der folgende: Man bringt in einen 500 *ccm* fassenden Rundkolben 3 *g* der aufs feinste gepulverten Kiesprobe und etwa 12 *g* reine kristallisierte Chromsäure<sup>4)</sup>, übergiesst mit 30 *ccm* Schwefelsäure (1:1) und erhitzt, nachdem die erste stürmische Reaktion vorüber ist, unter gelindem Sieden 4 Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit 50 *ccm* Wasser wird zur Reduktion Schwefeldioxyd etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang eingeleitet und hierauf die Lösung nach Zusatz von 100 *ccm* Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht und 2 *g* Kaliumbromid in der Kälte durch Einleiten von Salzsäuregas gesättigt. Nunmehr destilliert man in einem Strome von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd das Arsen ab, wobei man zunächst mit kleiner Flamme die überschüssige Salzsäure austreibt und dann erst zum Sieden erhitzt. Das Arsen wird in einem Erlenmeyer-

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **25**, 412 (1886).

2) Chemiker-Zeitung **37**, 49.

3) Vergl. diese Zeitschrift **46**, 725 (1907).

4) 1 *g* 100-prozentiger Schwefelkies erfordert etwa 4,2 *g* Chromsäure.

Kolben aufgefangen, der mit 150 *ccm* Wasser beschickt und durch eine Mischung von Eis und Kochsalz gekühlt wird. Nachdem etwa  $\frac{2}{3}$  der Flüssigkeit übergetrieben sind, überzeugt man sich nach Erneuerung der Vorlage durch eine zweite Destillation von der vollständigen Verflüchtigung des Arsens. Zu diesem Zweck werden dem Kolbeninhalt nochmals 50 *ccm* Salzsäure und 1 *g* Kaliumbromid zugesetzt. Das Destillat wird mit dem gleichen Raumteil Wasser verdünnt, die schweflige Säure am Rückflusskühler in gelinder Wärme unter Durchleiten von Kohlensäure entfernt und das Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die Bestimmung des Arsens kann gewichtsanalytisch entweder als Arsentrisulfid oder nach Überführung desselben in arsensaure Ammoniakmagnesia als pyroarsensaure Magnesia erfolgen. Bei der maßanalytischen Bestimmung wird das Schwefelarsen in Ammoniak gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit Salpetersäure behandelt. Nach dem Abdampfen der überschüssigen Salpetersäure wird die Arsensäure durch schweflige Säure reduziert, die letztere entfernt und die arsenige Säure mit Jodlösung titriert. Wenn jedoch nur kleine Arsenmengen vorhanden sind oder eine hohe Genauigkeit verlangt wird, ist nach den Verfassern die Wägung des Arsens als Silberarseniat unerlässlich. Bei den Versuchen zur Überführung des Schwefelarsens in das Silbersalz der Arsensäure zeigte sich, dass das Silberarseniat gegenüber Essigsäure und den Ammonsalzen der in Anwendung kommenden Säuren unempfindlich ist, und dass ferner die Menge der Essigsäure und das Volumen der Flüssigkeit in weiten Grenzen schwanken können. Die Weiterverarbeitung des gefällten Schwefelarsens gestaltet sich somit in folgender Weise: Der über Asbest filtrierte Niederschlag wird mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und das Schwefelarsen wie bei der maßanalytischen Bestimmung in Arsensäure übergeführt. Letztere wird in ein etwa 100 *ccm* fassendes Bechergläschen gespült, die entstandene Schwefelsäure annähernd mit Ammoniak abgestumpft und nach Hinzufügen von etwa je 1 *g* Ammoniumnitrat und Ammoniumazetat die Arsensäure mit einer angemessenen Menge Silbernitratlösung in kleinen Anteilen unter Umrühren in der Kälte gefällt. Der gut filtrierbare Niederschlag wird auf einen Gooch-Tiegel gebracht, mit kaltem Wasser anfänglich durch mehrfaches Dekantieren ausgewaschen, dann mit Alkohol und Äther behandelt, bei 120° C. getrocknet und als  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  gewogen. Die Filtration des Schwefelarsens durch Papierfilter ist zu vermeiden, weil beim Lösen des Niederschlags

in Ammoniak aus dem Papier organische Stoffe gelöst werden, die Veranlassung zu Reduktionserscheinungen beim Ausfällen der Arsensäure geben können. Der sich hierdurch ergebende geringe Mehrbetrag an Silberarseniat ist jedoch bei Kiesen praktisch ohne Bedeutung.

Zieht man vor, das Silberarseniat titrimetrisch nach Volhard zu bestimmen, so löst man den ausgewaschenen Niederschlag in verdünnter Salpetersäure, fügt etwas Ferrisulfat zu und bestimmt das gelöste Silber mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Rhodanammonlösung. Diese Bestimmungsweise ist wegen der Zuverlässigkeit und der schnellen Ausführung sehr zu empfehlen.

Bei dem beschriebenen Verfahren macht sich der Nachteil geltend, dass die Entfernung der schwefligen Säure aus dem Destillate längere Zeit in Anspruch nimmt. Diesem Übelstande lässt sich begegnen, wenn man als Reduktionsmittel Kupferchlorür verwendet. Das viel gebräuchliche Eisenchlorür ist deshalb weniger geeignet, weil dieses nur die überschüssige Chromsäure, nicht aber das gebildete Eisenoxydsalz reduzieren würde. Bei Gegenwart von Eisenoxydsalzen ist jedoch das Arsen in salzsaurer Lösung erst durch mehrfache Destillation vollständig zu verflüchtigen. Kupferchlorür reduziert dagegen auch das Eisenoxydsalz zu Oxydul, in welchem Falle dann sämtliches Arsen schon in dem ersten Destillate enthalten ist.

Nach dem Zersetzen der Kiesprobe mit dem Schwefelsäure-Chromsäure-Gemisch ist zunächst, wie bei der Reduktion mit schwefliger Säure, die schwefelsaure Lösung mit 50 *ccm* Wasser zu verdünnen und erst hierauf Kupferchlorür zuzusetzen, da anderenfalls Chromylchlorid und freies Chlor entstehen. Zur Reduktion wurden auf 1 *g* Schwefelkies und 4,2 *g* Chromsäure etwa 4,1 *g* Kupferchlorür benutzt, welche Menge in allen Fällen ausreichend war.

**Auf Besonderheiten bei der Analysenberechnung von anreichernden Magneteisensteinen** hat A. Vita<sup>1)</sup> hingewiesen. Eisenärmere Magneteisensteine werden nach der Zerkleinerung durch magnetische Scheidung angereichert und kommen als Konzentrate in Form von Briketts in den Handel. Für die Beurteilung des Roherzes müssen dessen Gehalte an Eisenoxydoxydul (Magnetit) und an Eisenoxyd (Hämatit) genau bekannt sein, und sind zu deren Ermittlung die folgenden Bestimmungen notwendig. Eine Eisenoxydul-, eine Gesamt-

---

1) Stahl und Eisen 32, 1745.