

Eine rasch ausführbare Mikro-Arsenbestimmungsmethode für organische Stoffe

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Werder, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **20 (1929)**

Heft 6

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983880>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ausgiebigkeitsprüfung. Zu diesem Zwecke bringen wir 5 cm³ der Fraktion in ein 50 cm³-Kölbchen und füllen mit Leitungswasser auf 50 auf (10-fache Verdünnung). Hievon werden 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 usw. bis 4,0 cm³ in Reagensgläser gebracht, die bei 10 cm³ eine Marke tragen und mit Leitungswasser bis zur Marke aufgefüllt. Diese Verdünnungen werden in kleine Bechergläser oder in die bekannten Degustiergläser geleert und auf den Geruch geprüft. Wir betrachten diejenige Verdünnung als massgebend, bei der das Aroma schwach, aber sicher wahrzunehmen ist. Natürlich braucht es dazu eine längere Uebung. Es ergeben sich folgende Verdünnungsgrade:

a)	0,5 cm ³	auf	10 cm ³	verdünnt	=	20-fach
b)	1,0	»	»	10	»	= 10-fach
c)	1,5	»	»	10	»	= 6,7-fach
d)	2,0	»	»	10	»	= 5-fach
e)	2,5	»	»	10	»	= 4-fach
f)	3,0	»	»	10	»	= 3,3-fach
g)	3,5	»	»	10	»	= 2,9-fach
h)	4,0	»	»	10	»	= 2,5-fach

Ist z. B. das Kirscharoma in der Verdünnung a) gerade noch sicher wahrnehmbar, so bedeutet das, bezogen auf die verwendeten 5 cm³ der Fraktion, eine Totalverdünnung von $10 \times 20 = 200$ -fach. Versuche mit Kirschwasser, das unter amtlicher Aufsicht in zwei Brennereien destilliert worden ist, haben ergeben, dass schon bei einer Verdünnung von 0,5 : 10 das Aroma deutlich nachweisbar ist. Wir sind dazu gekommen, jedes Kirschwasser über 1,0 zu beanstanden.

Eine rasch ausführbare Mikro-Arsenbestimmungsmethode für organische Stoffe.

Von Dr. TH. von FELLEBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidgenössischen Gesundheitsamtes,
Vorstand: Dr. J. Werder.)

Bei allen analytischen Methoden, welche in der Biochemie angewendet werden, ist nicht nur eine genügende Genauigkeit erforderlich, es ist auch von allergrösster Wichtigkeit, dass die Methoden verhältnismässig rasch ausführbar sind; denn oft können nur dann Untersuchungen auf genügend breiter Grundlage in Angriff genommen werden, um die sich bietenden Fragen in der wünschbaren Zeit einer Klärung näherzubringen. So war es für mich eine Notwendigkeit, bevor die in der folgenden Arbeit niedergelegten Untersuchungen in Angriff genommen wurden, vorerst

eine verhältnismässig rasch auszuführende Arsenbestimmungsmethode auszuarbeiten. Die Methode von *Billeter*¹⁾, welche wohl als die bisher empfindlichste bezeichnet werden kann, fiel wegen ihrer zeitraubenden Technik nicht in Betracht und auch die nephelometrische Methode von *Kleinmann* und *Pangritz*²⁾, ebenfalls eine sehr empfindliche Methode, konnte aus demselben Grunde nicht befriedigen.

Die hier angewandte Methode, bei welcher ich mich in den einzelnen Phasen an bereits bestehende Methoden anlehnte, bzw. sie übernahm, besteht kurz in Folgendem:

1. Verbrennung der Substanz mit Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure;
2. Schneiderdestillation zur Abtrennung des Arsens als Trichlorid;
3. Ueberführung in das Sulfid;
4. Isolierung des Sulfids;
5. Titration mit Permanganat in alkalischer Lösung.
Dazu kommt noch bei den kleinsten Mengen
6. die kolorimetrische Kontrolle nach *Sanger-Black* in einem besondern Apparatchen von sehr kleinen Dimensionen.

1. Die Verbrennung des organischen Materials.

In der Regel wird 100 g frische Substanz oder 20 g getrocknetes Material in Arbeit genommen. Die Verbrennung geschieht in einem 250 cm³-Kjeldahlkolben in schwefelsaurem Medium mit 30%igem Perhydrol nach dem Verfahren von *E. Schulek* und *P. v. Villecz*³⁾, wobei dafür zu sorgen ist, dass sich die Schwefelsäure nie zu stark verdünnt, da sonst das Perhydrol schlecht ausgenützt wird. Ich verwende möglichst wenig Schwefelsäure, verhältnismässig noch weniger als die genannten Autoren, in der Regel 3—4 cm³, um die Menge der Reagentien auf das Minimum herabzusetzen. Das Perhydrol (nach Pharmakopoe) ist nach meinen Erfahrungen stets vollkommen arsenfrei. In der Schwefelsäure und der Salzsäure (reinste Präparate von *Merk*) lassen sich hingegen Spuren von Arsen nachweisen. Sie werden bei der Ausführung eines Blindversuchs berücksichtigt.

Das Ausgangsmaterial wird in der Regel vorerst getrocknet. Damit die Reaktion nicht zu stürmisch wird, empfiehlt es sich, nur etwa 5 g auf einmal zu verbrennen. Man übergiesst dies Material in einem 250 cm³ Kjeldahlkolben mit 4 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und setzt einige cm³ Wasserstoffsuperoxyd hinzu, wonach die Reaktion meist nach

1) *Billeter* und *Marfurt*, *Helv. Chim. Act.*, **6**, 771, 780, 1923; *Billeter*, diese Mitt., **15**, 152, 1924.

2) *Biochem. Zeitschr.*, **185**, 14, 1927.

3) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, **76**, 81, 1929.

einigen Sekunden einsetzt. Wenn sie nicht erfolgt, wird sorgfältig erwärmt. Man fügt nun, sobald die Reaktion etwas nachlässt, weitere kleine Mengen Perhydrol hinzu, besonders aber muss der Zusatz gleich gemacht werden, sobald die Lösung anfängt, sich zu bräunen. Sollte nämlich das Perhydrol ganz verbraucht sein, so könnte Arsen entweichen. Ganz besonders gefährlich ist dies in Gegenwart von Halogensäuren, weil hier das Arsen als leicht flüchtiges Arsenhalogenid abdestilliert. Eine leichte Bräunung des Reaktionsprodukts ist hingegen noch kein Anzeichen, dass wirklich schon ein Arsenverlust eingetreten ist; sie tritt ein, bevor alles Perhydrol verbraucht ist.

Die verschiedenen organischen Materialien reagieren verschieden rasch und in verschieden stark schwefelsaurer Lösung. Durch jeden Zusatz von Perhydrol tritt eine gewisse Verdünnung der Schwefelsäure ein, da nicht alles mit diesem Reagens zugesetzte und alles durch die Verbrennung entstandene Wasser sogleich entweicht. Manche Substanzen verbrennen nun schon in der verdünnteren Säure ziemlich weitgehend; es bleiben aber viele Verbindungen zurück, welche eine stärkere Konzentration erfordern. Wenn daher die Reaktion träge wird, muss abgekocht werden, um die Schwefelsäure wieder auf die nötige Konzentration zu bringen. Dabei achtet man wieder sorgfältig auf jede auftretende Bräunung und beugt ihr sogleich durch einen kleinen Guss Perhydrol vor. Es kommt vor, besonders bei tierischen Materialien, dass die Reaktion beim Konzentrieren plötzlich ausserordentlich heftig wird, auch wenn man nicht weiter erhitzt. Wenn dann die erste leichte Bräunung auftritt, ist es überhaupt kaum mehr möglich, Perhydrol zuzugießen, da der entweichende Dampf das eingegossene wieder hinausschleudert. In solchen Fällen muss also der Zusatz schon gemacht werden, sowie das heftigere Sieden eintritt. Kommt man zu spät mit dem Zusatz, so kann schliesslich Selbstentzündung im Kolben eintreten, wobei natürlich Arsenverluste entstehen müssen. Bei solchen Substanzen ist die Verbrennung mit kleineren Mengen, etwa mit 1—2 g auf einmal, durchzuführen.

Die letzten Reste der organischen Substanz erfordern stets eine hohe Schwefelsäurekonzentration. Das Perhydrol wird also in die beinahe siedende Schwefelsäure in kleinen Güssen eingegeben, wobei stets ein Teil unverbraucht verdampft bzw. sich zersetzt. Die Ausnützung ist daher eine schlechte. Auch ist Gefahr vorhanden, dass der Verbrennungskolben springt. Man tut deshalb gut, die Lösung in diesem Stadium jeweilen vor dem nächsten Zusatz etwas abkühlen zu lassen. Es kommt vor, dass sich die allerletzten Anteile sehr schwer verbrennen lassen; besonders ist dies der Fall bei dem Wachs, welches den Ueberzug der Früchte bildet. Es verbrennt eigentlich erst dann gut, wenn die Schwefelsäurekonzentration so hoch ist, dass es sich darin löst. Bei dieser Konzentration ist aber das zuletzt zugesetzte Perhydrol bereits zersetzt und

ein erneuter Zusatz bedingt sofort wieder eine Ausscheidung des Wachses. Man tut daher gut, diese letzten Reste durch einige Tropfen rauchender Salpetersäure zu verbrennen. Man setze aber wirklich die Salpetersäure erst ganz gegen Schluss zu, da man sonst zu viel davon verbraucht und dann ihren eventuellen Arsengehalt in Rechnung ziehen muss.

Die Verbrennung wird gegen Schluss in dem 250 cm³-Kolben unbequem, da wir nur mehr wenig Flüssigkeit haben. Man spühlt die Lösung daher in einen 80 cm³ fassenden, weithalsigen Kolben über (Halsdurchmesser z. B. 2,4 cm) und dampft wieder ein.

Die Verbrennung ist beendet, wenn dicke Nebel von Schwefelsäure entweichen und die Lösung gleichzeitig so gut wie farblos ist. Ein gelblicher Ton kann von dem vorhandenen Eisen herrühren und verschwindet nach dem Abkühlen wieder.

Hat man gegen Schluss mit Salpetersäure verbrannt, so sind noch Reste davon als Nitrosylschwefelsäure zugegen. Es genügt nicht mit Sicherheit, sie durch Verdünnen der Lösung und nochmaliges Abrauchen zu entfernen. Man lässt die Lösung abkühlen und setzt 1—2 cm³ gesättigter Oxalsäurelösung hinzu⁴⁾. Nun raucht man wieder ab, wobei die Salpetersäure und zugleich auch die überschüssige Oxalsäure zersetzt wird.

Als anzuwendende Schwefelsäuremenge wurde 4 cm³ angegeben. Bei tierischen Materialien ist etwas mehr zu nehmen, etwa 6 cm³, da viel Schwefelsäure durch das entstehende Ammoniak gebunden wird. Man erhält sonst gegen Schluss stark schäumende Lösungen, welche unangenehm weiter zu verarbeiten sind. Auch ist es bei den tierischen Materialien ratsam, zum Schluss Oxalsäure zuzusetzen, selbst wenn keine Salpetersäure angewendet worden ist; sonst kann es vorkommen, dass eine oxydierende Substanz, sei es ein Peroxyd oder aus der Stickstoffsubstanz sich bildende Salpetersäure auftritt und im spätern Analysengang stört.

Sind Flüssigkeiten zu verarbeiten, so ändert sich der Analysengang unter Umständen. Von Trinkwasser wird ein Liter in einem Kolben, in welchem man vorsichtshalber vorher etwas Schwefelsäure abgeraucht hat oder auch in einer Porzellanschale unter Zusatz von 2—4 cm³ Schwefelsäure und etwas Perhydrol weitgehend eingekocht, in das Kjeldahlkölbchen übergeführt und, eventuell unter erneutem Zusatz von etwas Perhydrol abgeraucht. Keinesfalls dampfte man Wasser oder irgend eine andere Flüssigkeit unter Zusatz von Soda oder Natronlauge in Glasgefäßen ein. Durch Alkalien werden selbst aus Jenaerglas so beträchtliche Arsenmengen herausgelöst, dass die Analyse vollständig gefälscht wird.

⁴⁾ Vergl. *Cox*, *Analyst.*, 50, 3, 1925.

Beim Eindampfen von Wasser hüte man sich auch, zur Vermeidung des Siedeverzugs Siedesteine hinzuzufügen, weil auch sie Arsen abgeben könnten; hingegen kann man oben zugeschmolzene Kapillaren zu diesem Zwecke verwenden.

Milch und Urin werden in der Weise verbrannt, dass man die Flüssigkeit mit demselben Volumen Perhydrol versetzt und die Mischung portionenweise in die heisse Schwefelsäure eingibt und nach Bedürfnis erhitzt. Von Zeit zu Zeit tritt eine leichte Bräunung ein, welche anzeigt, dass etwas Perhydrol zugefügt werden muss. Gegen Schluss ist in der Regel noch ziemlich viel Perhydrol zu verwenden.

Flüssigkeiten, wie Wein oder Bier dampft man vorerst weitgehend ein und verbrennt sie in der soeben angegebenen Weise. Zucker, Honig, Melasse und dergleichen wird direkt in Perhydrol gelöst und ebenfalls in kleinen Portionen in die Schwefelsäure eingetragen.

Fetthaltige Materialien sind in der Regel sehr schwer zu verbrennen. Eine Ausnahme machen bei richtigem Arbeiten solche Materialien, welche emulgiert sind, wie Milch und Eigelb. Nur müssen sie, wie das bei der Milch bereits erwähnt worden ist, der Schwefelsäure nur allmählich zugesetzt werden. Eier werden vorher hart gekocht und das Eigelb in sehr kleinen Portionen eingetragen. Auch bei Lebertran geht die Verbrennung bei allmählichem Eintragen noch ziemlich befriedigend. Bei den übrigen Fetten und Oelen besteht die Schwierigkeit darin, dass sie sich erst bei hoher Konzentration in der Schwefelsäure lösen, dann aber gleich sehr heftig reagieren. Die Verbrennung erfordert hier sehr viel Zeit und braucht viel Perhydrol.

2. Die Schneiderdestillation.

Es folgt nun nach der vollendeten Verbrennung die sogenannte *Schneiderdestillation*, das Ueberdestillieren des Arsens als Arsenichlorid. Als Reduktionsmittel verwende ich das gebräuchliche Ferrosulfat. Nach alter Erfahrung muss auch stets etwas Bromid zugesetzt werden, da sonst die Werte, wie speziell auch *J. Bang*⁵⁾ gezeigt hat, zu niedrig ausfallen.

Auch hier bleibe ich bei dem Grundsatz, möglichst geringe Mengen der Reagentien zu verwenden. Die Menge der schwefelsauren Lösung wird geschätzt, indem man in ein gleiches Kölbchen so viel Wasser einpipettiert, bis die Mengen gleich erscheinen. Man verdünnt die schwefelsaure Lösung nun mit demselben Volumen Wasser, kühlt die Lösung ab und giesst sie in das in Fig. 1 abgebildete Destillierkölbchen, dessen kugelige Erweiterung ungefähr 30 cm³ fasst. Man fügt nun ca. 0,25 g reinen Eisenvitriol und ca. 0,02 g Kaliumbromid, beides reinste *Merk'sche*

⁵⁾ Biochem. Zeitschr., 161, 193, 1925.

Präparate, hinzu, sowie 2,5 cm³ reinste konzentrierte Salzsäure, mit welcher man das Kjeldahlkölbchen zuvor ausspült. Als Vorlage verwendet man, je nachdem man das Arsentrisulfid durch Destillation oder durch Filtration abtrennen will, ein Fraktionierkölbchen von 30 cm³ Inhalt aus tadellos farblosem Glas mit eingeschliffenem Stopfen und hoch angesetztem Ansatzrohr oder aber ein 8–10 cm³ fassendes Röhrchen, welches in einen kleinen Absaugkolben hineinpasst. In das eine oder andere Gefäss werden 2,5 cm³ Wasser gebracht. Das Röhrchen selbst steht zur Kühlung in einem Gefäss mit Wasser. Man beginnt nun, mit kleinem Flämmchen zu destillieren. Anfänglich entweicht Salzsäuregas. Wenn Flüssigkeit anfängt, überzudestillieren, was man daran erkennt, dass die Kugel heiss wird, ist das Arsen bereits praktisch übergegangen. Man erhitzt zur Vorsicht noch 20 Sekunden lang und hebt dann den Destillierapparat, der lose eingespannt sein muss, in die Höhe, ohne das Erhitzen zu unterbrechen, um so das Zurücksteigen der Flüssigkeit aus der Vorlage zu vermeiden. Die ganze Destillation dauert etwas über eine Minute.

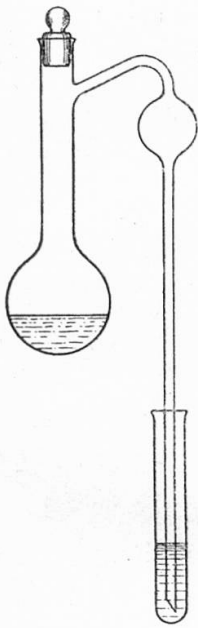


Fig. 1.
Apparat zur Ausführung
der Schneiderdestillation
(1/4 natürlicher Grösse)

3. Die Fällung als Arsentrisulfid.

Nun folgt die Fällung des Arsens als Trisulfid. Zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs eignet sich gut nebenstehendes Apparätchen (Fig. 2). Zwei Stücke Schwefeleisen von ungefähr 1 g Gewicht werden in das Gläschen gebracht und mit ungefähr 1 cm³ Salzsäure (1:1) übergossen. Statt eine Waschflasche zu verwenden, bringt man ein mehrfach zusammengelegtes, feuchtes Stück Verbandstoff in den obern Teil des Gläschens und setzt den Gummistopfen mit dem engen Einleitungsrohr auf. Wenn der Apparat unmittelbar vor Beginn der Schneiderdestillation in Gang gesetzt wird, ist die Luft nach Beendigung der Destillation durch den Schwefelwasserstoff verdrängt. Vor jedem Versuch wird der Apparat gespült und neu gefüllt, wobei natürlich das alte Schwefeleisen wieder Verwendung findet. Der Apparat lässt sich sehr rasch in Gang setzen und belästigt bei seinen geringen Dimensionen durchaus nicht. Nach 1 1/2–2 Minuten langem Einleiten ist die Fällung beendet.

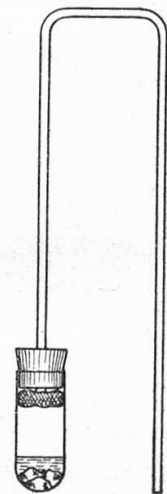


Fig. 2.
Schwefelstoffwasser-
apparat
(1/4 natürlicher Grösse)

Es kann gelegentlich vorkommen, dass mit dem Arsentrisulfid etwas Schwefel ausgeschieden wird. Man erkennt dies deutlich an der viel feinern, weisslichen Trübung. Die Ursache kann entweder darin liegen, dass noch etwas unzersetzte Salpetersäure zugegen ist, falls man

solche angewendet und nicht genügend Oxalsäure zugesetzt hatte oder dass tierische Materialien wie oben erwähnt noch eine weitere sauerstoffgebende Substanz enthalten oder gebildet haben, die nicht zersetzt worden ist. Schliesslich kann der Fehler auch in der Destillation liegen. Ist die Schwefelsäure zu wenig verdünnt worden oder hat man sie vor dem Zusatz des Bromids nicht abgekühlt oder ist die Destillation zu weit getrieben worden, so kann sich freies Brom gebildet haben, welches beim Einleiten von Schwefelwasserstoff diesen oxydiert und Schwefel abscheidet. Nun wird zwar der Schwefel durch Lauge nicht gelöst und stört die Bestimmung theoretisch nicht. Es ist aber ein Gebot der analytischen Reinlichkeit, ihn zur Sicherheit doch zu entfernen. Dies geschieht folgendermassen:

Man dampft die Salzsäure in einem Kjeldahlkölbchen vorsichtig nahezu zur Trockne ein, fügt 2—3 cm³ Perhydrol und 2 cm³ Schwefelsäure hinzu und raucht ab. Der Rest der Salzsäure wird dabei zu Chlor oxydiert, ohne dass sich Trichlorid bilden kann. Nun wird die Schneiderdestillation nochmals vorgenommen.

Man kann auch in Zweifelsfällen, wo man glaubt, nicht sicher beurteilen zu können, ob eine entstandene Trübung von Arsentrisulfid oder von Schwefel herrührt, die Analyse bis zur Titration weiterführen und die Flüssigkeit dann nochmals mit Perhydrol und Schwefelsäure abrauchen und neu aufarbeiten.

4. Isolierung des Sulfids.

Das Arsentrisulfid bestimmte ich ähnlich wie *Mörner*⁶⁾. Dieser Autor arbeitet zwar mit viel grössern Arsenmengen, meist mit 120—250 γ . Auch fällt er das Arsen nicht mit Schwefelwasserstoff, sondern mit Thiocetsäure, einem Reagens, welches sich für unsere Mikrobestimmungen aus verschiedenen Gründen nicht eignet.

Ich verwendete zwei verschiedene Methoden, um das Arsentrisulfid zu isolieren. Der erste Weg ist folgender. Die Fällung wird in dem oben beschriebenen Fraktionierkolben vorgenommen und die Flüssigkeit auf dem Wasserbad im Vacuum zur Trockne verdampft. Man fügt einige Tropfen Wasser hinzu und destilliert diese ebenfalls ab, um die letzten Spuren von Salzsäure zu entfernen. Dann wird die Titration direkt im Fraktionierkölbchen vorgenommen.

Bei dieser Arbeitsweise gab der Blindversuch stets ungefähr 2 γ Arsen; auch blieb beim Blindversuch stets ein sichtbarer Rückstand, obgleich das destillierte Wasser unter Zusatz von Permanganat hergestellt und auf das sorgfältigste vor Staub geschützt worden war. Dass der Wert des Blindversuchs nur zum kleinen Teil von Arsen herrührte, zeigte die Prüfung nach *Sanger-Black*, welche nur 0,2 Arsen anzeigte.

⁶⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem., 41, 397, 1902.

Später ging ich, in der Hoffnung, dadurch den Wert des Blindversuchs herabzudrücken, dazu über, das Arsensulfid abzufiltrieren und zwar durch ein kleines *Stryzowski'sches* Trichterchen, ein Trichterchen, welches oben am Hals eingeschnürt ist⁷⁾). Dieses Ziel wurde zwar nicht erreicht; der Wert des Blindversuchs blieb auch hier ungefähr derselbe erreicht; der Wert des Blindversuchs blieb auch hier ungefähr derselbe wie bei der Destillation. Der neue Arbeitsgang erwies sich aber im übrigen als bequem. Als Trichterfüllung wurden verschiedene Materialien versucht, aufgeschwemmtes Filtrierpapier, Watte, gereinigte Kieselsguhr, gefällte Kieselsäure, Glaswolle, Asbest. Am besten eignete sich reiner Asbest, welcher mit verdünnter Schwefelsäure und Permanganat aufgeköcht, mit schwefliger Säure entfärbt und nach dem Abkochen der überschüssigen schwefligen Säure sehr gut ausgewaschen wird. Man nehme nicht mehr Asbest, als notwendig, weil der Wert des Blindversuchs durch den Asbest mitbedingt ist. Man kann auch ein kleines Platinsieb, ein mit einer Stecknadel durchbohrtes Stücklein Platinblech von 3 mm Durchmesser, in einen Trichter einbringen und mit einer Asbestlage von 2—3 mm Dicke versehen.

Das Filter wirkt ausgezeichnet. Das Arsentrisulfid bleibt in der allerersten Schicht. Selbst die kleinsten Sulfidmengen, welche sich in der Flüssigkeit von Auge nicht mehr wahrnehmen lassen und sich möglicherweise in echter Lösung befinden, bleiben im Asbest stecken. Man kann die Menge des Arsens bis zu einem gewissen Grade nach der Gelbfärbung des Filters abschätzen. 2 γ Arsen lassen sich noch deutlich an der Gelbfärbung erkennen, besonders beim Vergleichen mit einem weissen Körper.

Ist das Filter nicht zu dicht, wie z. B. bei Filtern mit Platinsieb, so saugt man am besten durch einen Schlauch mit dem Munde ab, bei dichteren Filtern wird ein leichtes Vacuum angesetzt.

Die Filtration dauert meist weniger als eine Minute. Man wäscht nun 2 mal mit ungefähr 0,25 cm³ Wasser aus, nimmt den Trichter aus der Saugflasche und spühlt diese, indem man sie zwei mal vollständig mit Wasser füllt und ausgiesst, um jede Spur von Schwefelwasserstoff zu entfernen. Das Röhrchen, in welchem die Fällung vorgenommen worden ist, wird auch gespült und sorgfältig in die Saugflasche eingebracht. Nun setzt man den Trichter wieder auf und bedeckt den Niederschlag mit 1—2, bei grossen Arsenmengen mit 3 Tropfen 0,5-NaOH und saugt sehr sorgfältig ab. Nun wird das Filter noch portionenweise mit im ganzen 1,5 cm³ Wasser ausgewaschen. Das Filtrat ist dann bereit zur Titration.

⁷⁾ Siehe *Emich*, Mikrochem. Praktikum, München; *J. F. Bergmann*, 1924.

5. Titration.

Die Titration wird folgendermassen ausgeführt. Man fügt zu der alkalischen Lösung überschüssige $\frac{n}{100}$ -KMnO₄-Lösung hinzu und zwar wird dabei je nach der Menge des Sulfids eine kleinere oder grössere Pipette benützt. Bei Sulfidmengen, welche man in Suspension nicht oder kaum wahrnahm und welche auf dem Asbestfilter keine oder eine nur schwache Gelbfärbung ergaben, sind 0,1 cm³ fassende, in $\frac{1}{1000}$ cm³ eingeteilte Pipetten am Platz, für deutliche Niederschläge 1 cm³ fassende und in $\frac{1}{100}$ cm³ eingeteilte Pipetten. Wer das Arbeiten mit Büretten vorzieht, kann auch entsprechend eingeteilte Mikrobüretten benützen.

Die Permanganatlösung wird portionenweise zugesetzt und zwar nimmt man für die blinden Versuche und die allerkleinsten Arsenmengen mindestens 0,08 cm³, für grössere Gehalte entsprechend mehr. Dabei dient folgendes Merkmal als Kriterium. Bei raschem Zusatz soll eine einen kurzen Moment sichtbare rötliche Färbung auftreten; dann ist man sicher, dass Permanganat in genügendem Ueberschuss vorhanden ist. Die rötliche Färbung macht indes gleich einer bräunlichen Platz. Man legt nun die Pipette sorgfältig auf den Tisch, um sie nachher wieder zu benützen und fügt $\frac{n}{100}$ -Oxalsäure in genügender Menge hinzu, um das überschüssige Permanganat vollständig zu reduzieren. Bei den kleinsten Mengen wird gleich 0,08 cm³ Oxalsäure zugesetzt. Man säuert nun mit konzentrierter Schwefelsäure an, bei den kleinsten Flüssigkeitsmengen mit 5 Tropfen, bei höhern Arsengehalten, wo das Volumen durch die zugesetzten Reagentien beträchtlich erhöht worden ist, entsprechend mehr bis 10 oder 15 Tropfen und erwärmt etwas. Die Lösung soll sich nun vollständig entfärben. Tritt dies nicht ein, so wird noch etwas Oxalsäure, eventuell auch noch etwas Schwefelsäure zugegeben. Wenn die Entfärbung eingetreten ist, titriert man die überschüssige Oxalsäure mit Permanganat wieder zurück. Der Wirkungswert der Oxalsäure muss täglich neu bestimmt werden. Man zieht ihn vom Permanganatverbrauch ab und zieht ferner den besonders ermittelten Wert eines Blindversuchs ab. Es bleibt der Permanganatverbrauch, welcher dem Arsen entspricht.

Mörner hebt besonders hervor, dass der Permanganatüberschuss in der alkalischen Lösung beträchtlich sein müsse. Wenn man sich an das Kriterium der eben beginnenden Rötung hält, ist keine Gefahr vorhanden, dass zu wenig zugesetzt wird.

Bei der Titration ist noch Folgendes zu beachten. Bei solchen Mikrotitrationsen, bei welchen ja viel weniger als 1 Tropfen auf einmal zugefügt wird, erfolgt der Zusatz stets in der Weise, dass die Spitze der Pipette den Rand des Gefässes berührt und dass die Flüssigkeit daran abgestrichen wird. Dabei kommt die Pipettenspitze mit der stark sauren

Lösung in Berührung und das nächste mal, wenn Permanganat entnommen wird, säuert man die Permanganatlösung etwas an. Es zeigte sich, dass die Permanganatlösung darunter leidet. Man giesst daher täglich aus der Vorratsflasche etwas Permanganatlösung in ein besonderes Kölbchen und bedeckt dieses zum Schutz gegen Staub mit einem Becherglas. Aber auch, wenn diese Vorsichtsmassregel getroffen wird, ist die $\frac{n}{100}$ -Permanganatlösung nicht länger als einen Monat haltbar. Allmählich werden die Titrationsen etwas weniger scharf, bei grössern Arsenmengen macht die Entfärbung der braunen Lösung mit Oxalsäure Schwierigkeiten, es scheiden sich gar Flocken von Braunstein ab, welche kaum mehr in Lösung zu bringen sind. Tritt dies ein, so ist es höchste Zeit, die Permanganatlösung durch eine frische zu ersetzen. Man beobachtet dann, dass die alte Lösung gegenüber der frischen auch in der Farbe etwas verändert ist; sie ist etwas rötlicher geworden.

Was den Chemismus der Reaktion betrifft, so wird das Arsentrisulfid durch die Lauge in Arsenit und Thioarsenit zerlegt und diese beiden Verbindungen werden durch das Permanganat zu Arsensäure und der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert. Die theoretische Bruttoformel für die Reaktion lautet:



Nach *Mörner* werden auch diese 14 Atome Sauerstoff auf 1 Molekül As_2S_3 verbraucht, bei meinen Untersuchungen kam ich jedoch immer auf einen Verbrauch von nur ca. 11 Atome, gleichgültig, ob kleinere oder grössere Mengen bis zu 100 γ angewendet werden. Als ich die Bestimmungen noch durch Abdestillieren der Salzsäure ausführte, zog ich die Möglichkeit in Betracht, dass sich bei dieser Operation aus dem Arsentrisulfid Oxysulfid, As_2OS_2 , könnte gebildet haben. Diese Verbindung erfordert theoretisch 11 Atome Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung. Diese Möglichkeit scheidet indessen aus, da ich so gut wie dieselben Werte durch Filtration erhalten habe. Die Ursache des Minderverbrauchs an Permanganat ist somit ganz unklar und wir tun am besten, die experimentell ermittelten Beziehungen zwischen Permanganatverbrauch und Arsengehalt unsern Berechnungen zu Grunde zu legen und da haben wir gefunden, dass 1 cm^3 KMnO_4 statt 53,6 γ Arsen bei den höhern Werten — bis 250 γ ist geprüft worden — ungefähr 70 bis 72 γ Arsen entspricht. Für die niedrigeren Werte sind empirische Kurven und danach Tabellen aufgestellt worden, die etwas variieren, je nachdem das Sulfid durch Destillation oder durch Filtration isoliert worden ist.

6. Kolorimetrische Kontrolle nach Sanger-Black.

Nach der Titration wird in denjenigen Fällen, wo der Arsengehalt unter 5 γ liegt, eine kolorimetrische Kontrolle nach der modifizierten

Methode von *Sanger-Black*⁸⁾ vorgenommen. Meine Modifikation besteht darin, dass das Apparätchen etwas einfacher konstruiert und in kleineren Dimensionen gehalten wird, so dass noch Arsenmengen bis zu 0,2 γ herunter deutlich wahrgenommen werden können. Der Apparat ist in Fig. 3 abgebildet. In das 5 cm³ fassende Entwicklungsgefäss wird die schwefelsaure Lösung eingegossen und zwar soll die Flüssigkeit nicht höher stehen als bis zu einer bei 2,5 cm³ Inhalt angebrachten Marke. Ist weniger Flüssigkeit vorhanden, so wird bis zur Marke mit Wasser verdünnt. Man gibt nun ein kleines Stücklein Platinblech in die Flasche, wirft ein Stücklein reinstes granuliertes Zink von *Merk* (ca. 0,5 g) hinein und verschliesst sogleich mit dem Aufsatz. Dieser enthält in seinem untern Raum einen schmalen Streifen Verbandstoff, welcher mit Wasser gewaschen, gut ausgepresst und mit 2 Tropfen doppelt normaler Bleizuckerlösung getränkt ist, um jede Spur von Schwefelwasserstoff, die sich etwa durch Reduktion der Schwefelsäure bilden könnte, zurückzuhalten. Eine Füllung genügt für ungefähr 20 Bestimmungen. Ueber diesem Waschraum ist ein Röhrchen von knapp 2 mm innerm Durchmesser angeschmolzen, in welches ein 1 mm breiter Streifen Sublimatpapier hineingesteckt wird.



Fig. 3.

Apparat zur
Bestimmung nach
Sanger-Black
(1/4 natürlicher
Grösse)

Zur Herstellung des Sublimatpapiers lässt man gutes Schreibmaschinenpapier eine Stunde lang in einer 5 %igen alkoholischen Lösung von HgCl_2 liegen, legt es auf Glasstäbe und lässt es trocknen. Das Schneiden der Millimeterstreifen geschieht am besten, indem man das Sublimatpapier auf ein Blatt Kurvenpapier mit Millimeteinteilung legt, welches auf einer Glasplatte ruht und unter Benützung einer Glasplatte als Lineal mit einem scharfen Messer schneidet. Die Länge der Streifen kann etwa 6 cm betragen. Es bildet sich am untern Ende des Streifens eine gelbe bis braune Zone, welche nach ungefähr 20 Minuten ihr Maximum erreicht hat. Durch Vergleichen mit einer mit bekannten Arsengehalten hergestellten Skala wird der Arsengehalt ermittelt. Die Skala erstreckt sich am besten über einen Bereich von 0,2—5 oder 6 γ Arsen. Sie bleibt, im Dunkeln aufbewahrt, einige Wochen haltbar. Zur Erzielung der höchsten Empfindlichkeit kommt es sehr darauf an, die Dimensionen des Apparätchens richtig zu wählen. Als das Entwicklungsgefäss etwas vergrößert wurde, erhielt man mit 0,2 γ keine Färbung des Sublimatpapiers mehr, offenbar, weil der Arsenwasserstoff, der sich zur Hauptsache gleich im Anfang bildet, zu stark mit der im Gefäss befindlichen Luft verdünnt war. Aus demselben Grund muss die Flüssigkeit im Entwicklungsgefäss stets gleich hoch stehen. Auch muss die Wasserstoffentwicklung immer ungefähr gleich stark sein.

⁸⁾ Siehe Treadwell, Lehrbuch d. analyt. Chem., 2. Bd.

Dies erreicht man ohne weiteres durch die vorgeschriebene Kombination von reinstem Zink und einem Stück Platinblech.

Wenn diese kolorimetrische Methode auch nicht von höchster Genauigkeit ist, so ist sie doch sehr empfindlich und gibt die Grössenordnung gut wieder. In der Regel habe ich durch diese kolorimetrische Vergleichung eher etwas niedrigere Werte erhalten, als durch die Titration; da aber die Titration bei den niedrigsten Werten, wie erwähnt, etwas ungenau wird, ist den kolorimetrischen Werten mehr Gewicht beizulegen.

Die Dauer der ganzen Arsenbestimmung ist je nach dem Ausgangsmaterial verschieden. Die Verbrennung kann in ungefähr 40 Minuten beendet sein, wobei bei genügender Sorgfalt mehrere Verbrennungen nebeneinander vorgenommen werden können. Sie kann aber auch einige Stunden, bei fettreichen Materialien einen ganzen Tag dauern. Nach beendigter Verbrennung braucht man bis zum Schluss der Titration ungefähr 15 Minuten und für die *Sanger-Black'sche* Prüfung weitere 20 Minuten, während welcher Zeit eine weitere Bestimmung vorgenommen wird.

Experimentelles.

Man verwendet eine $\frac{n}{250}$ -Lösung von arseniger Säure, hergestellt durch Auflösen von 0,198 g frisch sublimiertem Arsenik in 4 cm³ n-NaOH und Auffüllen zum Liter. 1 cm³ dieser Lösung enthält 150 γ As oder 0,00667 cm³ = 1 γ . Bei den kleinsten Mengen wird die Lösung vor Gebrauch auf das 10-fache verdünnt.

Die $\frac{n}{100}$ Permanganatlösung wird durch Aufkochen stabilisiert und gleich genau eingestellt. Sie wird nach 3—4 Wochen erneuert.

Nach der Gleichung $\text{As}_2\text{S}_3 + 14 \text{O} = \text{As}_2\text{O}_5 + 3 \text{SO}_3$
entsprechen theoretisch $7 \text{ cm}^3 \frac{n}{100}\text{-KMnO}_4 = 1 \text{ cm}^3 \frac{n}{100} \text{As} = 375 \gamma \text{As}$,
oder $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{100}\text{-KMnO}_4 = 53,6 \gamma \text{As}$.

Versuche durch Eindampfen der Sulfidsuspension.

1,25 cm³ $\frac{n}{250}$ -As = 188 γ werden in einem Fraktionierkölbchen mit eingeschliffenem Stopfen mit 0,5 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt und mit H₂S gefällt. Nun wird im Vacuum auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einigen Tropfen Wasser versetzt, wieder zur Trockne verdampft, um die letzte Spur HCl zu entfernen, der Rückstand in 1 cm³ $\frac{n}{10}$ -NaOH gelöst und titriert. Der Permanganatverbrauch beträgt nach Abzug der Oxalsäure bei 4 Versuchen 2,63, 2,57, 2,77, 2,67, im Durchschnitt 2,66 cm³ $\frac{n}{100}$. Somit entspricht $1 \text{ cm}^3 \text{KMnO}_4 = 70,7\gamma \text{As}$.

Der Wirkungswert der Permanganatlösung ist nur 76% des berechneten. Das würde einem Verbrauch von nur 10,64 Atomen Sauerstoff auf 1 Molekül As₂S₃ entsprechen, statt 14.

Wir legen unsern Berechnungen im Folgenden zunächst die experimentell gefundene Beziehung $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{100}\text{-KMnO}_4 = 70,7 \text{ } \gamma \text{ As}$ zugrunde.

Im Folgenden sei eine Reihe von Versuchen mit kleinen Arsenmengen wiedergegeben, die in gleicher Weise ausgeführt worden sind wie diese Titration. Die Versuche wurden alle 2—4 mal wiederholt. Ich gebe die unkorrigierten Zahlen an, um die aufgetretenen Schwankungen zu zeigen, ohne auf die Art der Korrektur hier einzutreten.

Tab. 1. Titration bei steigenden Arsenmengen.

	0	1 γ As	2 γ As	5 γ As	10 γ As	20 γ As	188 γ As
KMnO ₄ , unkorrigiert in cm ³ $\frac{n}{100}$	0,031 (0,035)	0,039 (0,040)	0,049 0,050	0,092 0,092	0,155 0,155	0,28 0,28	— —
	0,031	0,039	0,050	(0,080)			
		0,038					
KMnO ₄ , korr., Mittel in cm ³ $\frac{n}{100}$	0,035	0,043	0,0546	0,106	0,179	0,33	2,66
Abzüglich des Blindversuchs	—	0,008	0,0196	0,071	0,144	0,295	2,625
γ As (Mit Faktor 70,7)	—	0,57	1,39	5,01	10,18	20,86	186
Differenz	—	—0,43	—0,61	—0,01	+0,18	+0,86	—2 γ
Prozentualer Fehler	—	—43%	—30%	—0,2%	+1,8%	+4,3%	1,0%

Bei den kleinsten Gehalten finden wir bei unserer Berechnungsweise grosse Fehler, bei 1 γ Arsen werden 43, bei 2 γ 30 % Arsen zu wenig gefunden, während die Werte von 5 γ an befriedigend ausfallen.

Der folgende Versuch sollte Auskunft darüber geben, wie lange die Schneiderdestillation fortgesetzt werden muss, damit das Arsen vollständig überdestilliert. 20 γ As werden mit 1,5 cm³ konz. H₂SO₄ und 1,5 cm³ Wasser in den Destillationsapparat gebracht, mit 0,25 g Eisenvitriol, 0,02 g KBr und 2,5 cm³ konz. Salzsäure versetzt und gegen etwas Wasser vorerst so lange destilliert, bis die Kugel am absteigenden Rohr heiss wird. Dann wird die Vorlage gewechselt und noch 1 Minute destilliert. Man findet:

$$\begin{aligned} 1. \text{ Destillat} &= 18,0 \text{ } \gamma \\ 2. \text{ Destillat} &= 1,9 \text{ } \gamma \\ \text{Summe} &= \underline{19,9 \text{ } \gamma} \end{aligned}$$

Das Arsen geht also nahezu quantitativ bereits mit dem Salzsäuregas über. In Zukunft wird stets nach dem Heisswerden der Kugel noch 20 Sekunden destilliert.

Ein blinder Versuch, nach der Schneiderdestillation erhalten, verbraucht 0,026 cm³ KMnO₄. Dieser Wert würde 2,8 γ Arsen entsprechen. Um festzustellen, ob wirklich so viel Arsen in den Reagentien sei, wurde die Lösung nach der Titration durch die modifizierte *Sanger-Black*'sche Methode geprüft. Zu bemerken ist, dass auch diese Versuche mit 1,5 cm³ konz. H₂SO₄ und 2,5 cm³ HCl ausgeführt worden sind.

Man fand nach *Sanger-Black* im Blindversuch 0,2 γ As. Das Zink allein, mit 5 Tropfen konz. H₂SO₄ gab keine sichtbare Reaktion. Somit

enthalten die zugesetzten Reagentien nicht, wie nach der Titration berechnet, 2,8, sondern nur 0,2 γ Arsen. Der Wert des blinden Versuchs rührt daher zum grössten Teil von andern, unbekanntem Faktoren her.

Man rauchte nun 1,5 cm³ Schwefelsäure mit 25 cm³ Perhydrol ab und führte den Versuch in der gewohnten Weise durch. Man fand durch Titration genau den Wert des Blindversuchs und nach *Sanger-Black* wieder 0,2 γ As. Somit ist das Perhydrol arsenfrei.

Die Versuche der Tab. 1 wurden durchgeführt durch blosses Fällen des Arsens mit H₂S. Bei der folgenden Versuchsreihe wurden nun steigende Arsenmengen mit 1,5 cm³ H₂SO₄ und einigen cm³ H₂O₂ abgeraucht und dann der Schneiderdestillation unterworfen. Man fand folgende Werte nach Abzug des blinden Versuchs.

*Steigende Arsenmengen, nach dem Abrauchen
und der Schneiderdestillation.*

Tab. 2.

	1 γ As	2 γ As	3 γ As	4 γ As	10 γ As	20 γ As	50 γ As	100 γ As
cc n/100 KMnO ₄ . . .	0,008	0,0195	0,0385	0,0475	0,1635	0,3075	0,715	1,433
γ As (Faktor 0,707) . . .	0,57	1,38	2,72	3,35	11,55	21,7	50,5	100,6

Die Werte sind, soweit vergleichbar, denen der Tab. 1 ziemlich ähnlich, hingegen liegen die Zahlen für 10 und 20 γ etwas höher. Die höchsten Werte sind sehr genau; unserer Ansicht nach sind die Werte für 10 und 20 γ zu hoch ausgefallen, wohl durch Uebertitration. Wir wollen das Mittel ziehen zwischen diesen beiden Zahlen und den entsprechenden der ersten Tabelle; dann haben wir für 10 γ = 0,154 cm³ und für 20 γ = 0,301 cm³ KMnO₄. Nun ziehen wir eine Kurve, in welche wir die Permanganatzahlen als Abscissen, die angewendeten Arsengehalte als Ordinaten eintragen. Diese Kurve erlaubt uns, für jeden Permanganatverbrauch den entsprechenden Arsengehalt abzulesen. Strenge Voraussetzung ist dabei, besonders für die niedrigen Arsengehalte, dass ein blinder Versuch genau durchgeführt und sein Wert subtrahiert worden ist.

Wir können nach unserer Kurve auch eine Tabelle aufstellen. Für die Werte über 0,155 cm³ hingegen verwenden wir Faktoren, welche nach der Kurve berechnet worden sind.

*Berechnung des Arsengehalts aus dem Verbrauch an Permanganat
bei Abtrennung des Sulfids durch Vacuumdestillation.*

Tab. 3.

cm ³ $\frac{n}{100}$ KMnO ₄	γ As	cm ³ $\frac{n}{100}$ KMnO ₄	γ As	cm ³ $\frac{n}{100}$ KMnO ₄	γ As	cm ³ $\frac{n}{100}$ KMnO ₄	γ As
0,004	0,3	0,025	2,45	0,070	5,35	0,115	7,75
6	0,7	30	2,8	75	5,6	120	8,0
8	1,0	35	3,15	80	5,85	125	8,3
0,010	1,2	40	3,5	85	6,1	130	8,55
12	1,4	45	3,8	90	6,4	135	8,9
14	1,6	0,050	4,15	95	6,65	140	9,2
16	1,75	55	4,5	0,100	6,95	145	9,5
18	1,9	60	4,8	105	7,2	0,150	9,8
0,020	2,05	65	5,1	110	7,5	155	10,1

Für die Werte über $0,155 \text{ cm}^3 \frac{n}{100}\text{-KMnO}_4$ multipliziert man die cm^3 Permanganat mit folgenden Faktoren und findet so den Arsengehalt in γ .

$\text{cm}^3 \frac{n}{100} \text{KMnO}_4$	Faktor	$\text{cm}^3 \frac{n}{100} \text{KMnO}_4$	Faktor
0,16	65	0,40	68
0,20	65,5	0,50	68,6
0,25	66,2	0,60	69,3
0,30	67	0,70	70

Für die höhern Werte wird stets der Faktor 70 benützt.

Es wurden nun eine Reihe von Arsenbestimmungen in Sultaninen mit steigendem Arsenszusatz ausgeführt, um den ganzen Analysengang zu prüfen.

Tab. 4. *Sultaninen mit steigendem Arsenszusatz.*

Angewendet werden 5 g Sultaninen. Wir geben den Permanganatverbrauch nach Abzug des blinden Versuchs ($= 0,024 \text{ cm}^3$) an.

Arsenszusatz	0	1 γ	5 γ	10 γ	20 γ	100 γ
KMnO_4	0,015	0,032	0,106	0,175	0,321	1,316
γ As	1,67	2,94	7,24	11,41	21,50	92,12
Berechnung des zuges. As	—	1,27	5,57	9,74	19,83	90,45
Fehler in γ	—	0,27	0,57	0,26	0,17	9,55
Prozentualer Fehler . .	—	+9,2%	+7,4%	-2,3%	-0,8%	-10,3%

Die Resultate sind weniger genau als man nach den Versuchen mit Arsen allein hätte annehmen können. Bei einer Gesamtmenge von 2,9 γ Arsen beträgt der Fehler 9,2 %, um mit steigenden Gehalten abzunehmen. Bei 100 γ geht er wieder auf 10 % hinauf; hier ist aber ohne Zweifel ein mechanischer Verlust eingetreten. Da wir von vorneherein nicht wissen, wie hoch der wirkliche Arsengehalt ohne künstlichen Zusatz ist, steht natürlich die ganze Berechnung auf nicht absolut sicherer Grundlage. Die Verbrennungen wurden noch nicht, wie später, in 250 cm^3 -Kjeldahlkölbchen vorgenommen, sondern in den kleinen Kölbchen von 80 cm^3 und da ist natürlich ein Verlust durch Verspritzen oder gar Ueberschäumen bei der Verbrennung leichter möglich. Bei den eigentlichen Bestimmungen nach Vorschrift sollte also eher eine grössere Genauigkeit erwartet werden können; aber auch diese Werte sind ausser dem höchsten gut brauchbar.

Man ging nun zu den Versuchen über, bei welchen das Arsen-trisulfid abfiltriert wurde. Ueber 50 Versuche mit verschiedenen Arsenmengen wurden vorgenommen. Sie wurden wie oben in eine Kurve eingetragen und nach der Kurve für die niedrigeren Gehalte eine Tabelle berechnet, während man sich für die höhern Gehalte wieder mit Berechnungsfaktoren begnügte.

Tab. 5.

Berechnung des Arsengehalts aus dem Permanganatverbrauch bei
Abtrennung des Arsensulfids durch Filtration.

$\frac{n}{100}$ KMnO ₄	γ As	$\frac{n}{100}$ KMnO ₄	γ As	$\frac{n}{100}$ KMnO ₄	γ As	$\frac{n}{100}$ KMnO ₄	γ As	$\frac{n}{100}$ KMnO ₄	γ As	$\frac{n}{100}$ KMnO ₄	γ As
0,010	0,55	0,050	3,3	0,090	5,95	0,130	8,4	0,170	10,8	22	14,1
15	0,85	55	3,65	95	6,25	135	8,65	175	11,15	23	14,8
20	1,15	60	3,95	0,100	6,6	140	8,95	180	11,5	24	15,4
25	1,5	65	4,3	105	6,95	145	9,3	185	11,8	25	16,2
30	1,85	70	4,65	110	7,2	150	9,55	190	12,1	26	16,9
35	2,2	75	5,0	115	7,5	155	9,85	195	12,45	27	17,6
40	2,55	80	5,3	120	7,8	160	10,3	0,200	12,8	28	18,3
45	2,9	85	5,65	125	8,1	165	10,5	21	13,4	29	19,0
										0,30	19,8

Bei den höhern Werten sind die cm³ KMnO₄ mit folgenden Faktoren zu multiplizieren, um den Arsengehalt in γ zu erhalten.

cm ³ $\frac{n}{100}$ KMnO ₄	Faktor	cm ³ $\frac{n}{100}$ KMnO ₄	Faktor
0,30	65,2	0,60	70
0,35	66,2	0,80	70,5
0,40	67,2	0,100	71
0,50	68,8	0,200	71,5

Für die höhern Werte wird stets der Faktor 71,5 benützt.

Wenn wir die beiden Tabellen 3 und 5 betrachten, so sehen wir — noch klarer zeigt es sich an den betreffenden Kurven — dass die Filtrationsmethode bei den niedrigsten Gehalten für einen bestimmten Arsengehalt höhere Permanganatmengen ergibt, als die Destillationsmethode; später gleichen sich die beiden Tabellen einigermassen aus.

Beim Ueberblick über das ganze Zahlenmaterial scheint mir für die niedrigern Gehalte, etwa bis zu 10 γ , das Destillationverfahren eher die konstanteren Werte zu geben, von da an aufwärts, von Mengen an, welche nach dem Einleiten des H₂S bereits als Trübung zu erkennen sind, dürfte die Filtration, als etwas einfacher auszuführen, vielleicht den Vorzug zu verdienen.

Es wurden auch einige Versuche gemacht, bei welchen die einzelnen Komponenten bei der Schneiderdestillation variiert wurden. Das normale Verhältnis, welches ich anfangs nach Berücksichtigung der Verhältnis-zahlen anderer Autoren ausprobierte und welches sich gut bewährte, bestand in 1,5 cm³ konz. H₂SO₄, 1, 5cm³ Wasser, 0,25 g FeSO₄ + 7 aq. und 2,5 cm³ konz. HCl. Bei den folgenden Versuchen wurden stets 100 γ Arsen mit H₂O₂ und 1,5 cm³ konz. H₂SO₄ abgeraucht und weiter verarbeitet. Durch das Abrauchen geht stets etwas Schwefelsäure verloren; da ich zudem die Schwefelsäure in den frisch gespülten, noch feuchten Destillierapparat bringe, ist die Säure stets etwas verdünnter als hier angegeben.

Man fand folgende Werte:

Aenderung der Menge des Eisensulfats. Verwendet $1,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $1,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, $2,5 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ und:

0,1 g	FeSO ₄	7 aq.	gefunden	97,0	γ As
0,15 g	»	7 »	»	99,0	»
0,25 g	»	7 »	»	100,0	»
0,5 g	»	7 »	»	102,9	»

Mit steigendem Zusatz an Eisensulfat tritt eine ganz leichte Erhöhung der Werte ein.

Aenderung der Schwefelsäurekonzentration. Angewendet 0,25 g Eisensulfat, $2,5 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$:

2	cm ³	H ₂ O	1,5	cm ³	H ₂ SO ₄	gefunden	94,9	γ As
1,5	»	»	1,5	»	»	»	100,0	»

Bei Vermehrung der Wassermenge tritt eine leichte Verminderung der Ausbeute ein. Viel höher als 1:1 kann die Säurekonzentration nicht gesteigert werden, weil sonst Bromwasserstoffsäure zu Brom oxydiert werden kann.

Wie in anderm Zusammenhang festgestellt wurde, spielt es keine Rolle, ob der Bromidgehalt etwas erhöht oder vermindert wird; auch etwas mehr oder weniger Salzsäure spielt keine grosse Rolle. Da auch die Menge des Eisensulfates nicht sehr genau zu sein braucht, genügt es, dieses und das Bromid schätzungsweise zuzusetzen, wenn man sich einmal durch Wägen von der ungefähr notwendigen Menge überzeugt hat.

Die Schwefelsäurekonzentration kann praktisch nicht genau bestimmt bzw. eingehalten werden, da die Lösung nach der Verbrennung nicht nur aus Schwefelsäure besteht, sondern wechselnde Mengen der verschiedensten Sulfate und bei stickstoffreichen Materialien besonders viel Ammoniumsulfat enthält.

Zusammenfassung.

Es wird eine verhältnismässig rasch ausführbare Arsenbestimmungsmethode in organischen Materialien beschrieben, welche darin besteht, dass die Substanz nach *Schulek* und *Villecz* mit Perhydrol und Schwefelsäure verbrannt wird, worauf man das Arsen als Trichlorid abdestilliert, als Sulfid fällt und nach Isolierung des Sulfids durch Abdestillieren oder durch Filtration dieses nach *Mörner* mit Permanganat in alkalischer Lösung titriert.

Es werden Tabellen und Faktoren für die Berechnung des Arsens gegeben.