

über die ausserhalb der Gesellschaft im In- und Auslande veröffentlichten chemischen Aufsätze machen soll.

5) Der Vorstand giebt einem von Hrn. C. A. Martius gestellten Antrage Folge, in dem er den Redacteur und die Publications-Commission auffordert, aus den in den Berichten zu veröffentlichenden Aufsätzen nach Möglichkeit solche Bemerkungen fernzuhalten, welche nicht auf Klarstellung wissenschaftlicher Thatsachen abzielen und durch welche industrielle Interessen gefährdet werden können.

Der Schriftführer	Der Vorsitzende
Ferd. Tiemann.	A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

431. Emil Fischer: Scheidung und Bestimmung des Arsens.

[Aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 20. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die gleichzeitig von Schneider und Fyse für toxykologische Analysen empfohlene Abscheidung des Arsens durch Destillation mit Salzsäure ist trotz der verschiedenen Modifikationen, welche sie im Laufe der Zeit erfahren hat, in den meisten Fällen für eine genaue quantitative Bestimmung dieses Elementes nicht geeignet.

Der Grund davon liegt besonders in dem Umstande, dass von den Verbindungen des Arsens nur die arsenige Säure, mit Salzsäure gekocht, leicht und vollständig sich als Trichlorid verflüchtigt.

Bei dem gewöhnlichen Gange der Analyse erhält man jedoch das Arsen fast immer als Arsensäure in Lösung. Um auch in solchen Fällen die Scheidung des Metalls durch Destillation in Salzsäure ausführen zu können, ist es nur nothwendig, die Arsensäure gleichzeitig in arsenige Säure umzuwandeln.

Ein für diesen Zweck besonders geeignetes Reduktionsmittel habe ich in dem Eisenchlorür gefunden und es ist mir dadurch gelungen, das Verfahren von Schneider und Fyse zu einer allgemeinen, durch Genauigkeit und Bequemlichkeit ausgezeichneten Methode für die Scheidung und Bestimmung des Arsens auszubilden.

Bei der Destillation mit Salzsäure und Eisenchlorür unter den später angegebenen Bedingungen geht das Arsen, einerlei in welcher Oxydationsstufe dasselbe in der Lösung vorhanden war, rasch und vollständig als Trichlorid über, während sämmtliche anderen Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe mit Einschluss des Antimons und Zinns

in der eisenhaltigen Flüssigkeit zurückbleiben. Die Bestimmung des Arsens in dem Destillate ist sehr einfach. Sie geschieht entweder gewichtsanalytisch als Trisulfid nach der von Bunsen¹⁾ gegebenen Vorschrift oder noch besser massanalytisch nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Kali durch Jodlösung.

Die in dem Destillationsrückstande befindlichen anderen Metalle werden durch Schwefelwasserstoff von dem Eisen getrennt und nach bekannten Methoden bestimmt.

Für die Scheidung selbst ist es zunächst nothwendig die zu untersuchende Substanz in salzsaure Lösung überzuführen. Kleinere Mengen von Schwefelsäure sind dabei unschädlich. Dagegen muss die Flüssigkeit frei von Salpetersäure sein, welche nicht allein das Eisenoxydsalz zerstören, sondern auch die spätere Bestimmung des Arsens wegen des in das Destillat übergehenden Stickoxyds erschweren würde.

Metalllegirungen löst man desshalb am besten in Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali. Die Schwefelverbindungen des Arsens, Antimons und Zinns werden nach der Vorschrift von Bunsen in alkalischer Lösung durch Chlor oxydirt und das gleichzeitig gebildete, chlorsaure Alkali durch kurzes Erwärmen mit starker Salzsäure grösstentheils wieder zersetzt.

Hat man Salpetersäure zur Aufschliessung benutzt, so muss dieselbe durch Abdampfen mit Schwefelsäure zuvor vollständig entfernt werden.

Als Destillationsgefäss dient ein gewöhnlicher Rundkolben mit langem Halse von 500—600 ccm Inhalt, welcher schräg gestellt und mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist.

Die in den Kolben eingeführte, arsenhaltige Flüssigkeit wird mit 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Eisenchlorür versetzt und mit 20procentiger Salzsäure bis auf ein Volumen von etwa 140 ccm verdünnt. Die Destillation geht unter diesen Umständen ruhig von Statten, wenn man die Flamme so regulirt, dass in der Minute 2 bis 3 ccm Flüssigkeit übergehen. Dieselbe wird unterbrochen, wenn das Volumen der rückständigen Lösung 30—35 ccm beträgt, weil bei weiterer Concentration sich ein Theil der übrigen Metallchloride ebenfalls verflüchtigen kann. Beträgt die Menge des Arsens nicht mehr als 0.01 g, so geht dasselbe bei der ersten Destillation vollständig über. Bei grösseren Mengen muss die Operation nach Zugabe von 100 ccm 20procentiger Salzsäure wiederholt werden, bis eine Probe mit Schwefelwasserstoff oder nach der Neutralisation mit Jodlösung keine Reaktion mehr giebt. Nach der vierten Destillation wurde bei zahlreichen Versuchen selbst mit Quantitäten von 1 g Arsen keine Spur des Metalls mehr in dem Rückstande gefunden. Die Scheidung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 320.

des Arsens von Blei, Kupfer, Wismuth, Cadmium und Quecksilber nach diesem Verfahren ist von vorn herein eine vollständige. Sind dagegen grössere Mengen von Antimonchlorid und Zinnchlorid zugegen, so kann das Destillat bis zu einigen Milligrammen dieser Metalle enthalten. Für die massanalytische Bestimmung des Arsens ist die Beimengung dieser Chloride gleichgültig; handelt es sich aber um eine vollständige Scheidung für die Gewichtsanalyse, so muss das Gesamtdestillat nochmals unter Zusatz von einigen Cubikcentimetern Eisenchlorurlösung bis auf 30 ccm abdestillirt werden, wobei die kleinen Mengen jener Metalle vollständig zurückbleiben. Die jodometrische Bestimmung des Arsens nach dieser Methode ist so einfach und sicher zum Ziele führend, dass man sich kaum noch einer der älteren Methoden zu diesem Zwecke bedienen wird, wenn es sich allein um die Ermittlung dieses Metalls handelt.

Die ganze Operation lässt sich, sobald die Substanz in Lösung übergeführt ist, bequem in 4 Stunden ausführen, und die Resultate sind ebenso genau, wie bei den neuerdings von Bunsen¹⁾ angegebenen, besten gewichtsanalytischen Methoden.

Als Scheidungsmethode ist das Verfahren ferner von besonderem Werthe für Gemenge von Arsen und Zinn, weil es vor den bisher bekannten durch leichtere Ausführbarkeit ausgezeichnet ist.

Genauere Angaben über die weitere Verwendbarkeit desselben nebst den analytischen Belegen behalte ich einer ausführlicheren Mittheilung vor.

432. Lothar Meyer: Ueber das Atomgewicht des Berylliums.

(Eingegangen am 10. August.)

Im letzten Hefte, S. 1451, dieser Berichte veröffentlichen die Herren Nilson und Pettersson eine Reihe von neuen sehr werthvollen Untersuchungen über das Beryllium, die zum grossen Theile zur Prüfung von Einwüfen angestellt wurden, welche die Herren Brauner und Carnelley und ich selbst gegen das von den schwedischen Gelehrten angenommene dreierwerthige Atomgewicht des Berylliums $\text{Be} = 13.8$ gemacht hatten. Herr Prof. Nilson hatte die grosse Freundlichkeit, mir die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen schon vorher brieflich mitzuthellen.

Ich hatte, auf Grund der bekannten Beziehungen zwischen den Zahlenwerthen der Atomgewichte, die Vermuthung ausgesprochen²⁾, dass, falls das Beryllium wirklich dreierwerthig sei, sein Aequi-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 305.

²⁾ Diese Berichte XI, 576 (nicht VI, wie S. 1451 irrtümlich gedruckt ist).