Volumetrische Bestimmung des Arsenwasserstoffs.

Von

H. Kubina.

[Eingegangen am 13. August 1928.]

Anlässlich der im Gange befindlichen Untersuchungen über das Verhalten des Arsenwasserstoffs gegenüber Salzsäure nnd auch Arsentrichlorid war die Notwendigkeit gegeben, in der Reaktionsflüssigkeit gelösten Arsenwasserstoff in Gegenwart von Salzsäure rasch und genau zu ermitteln.

Die Literatur über das Verhalten und die Bestimmungsmethoden des Arsenwasserstoffs ist u. a. besonders durch die Arbeiten von H. Reckleben und G. Lockemann[1]), H. Reckleben, G. Lockemann und A. Eckardt[2]), G. Lockemann[3]) in wertvoller Weise bereichert worden. Die Autoren haben zur quantitativen Festlegung des Arsenwasserstoffs eine Reihe von Oxydationsmitteln herangezogen und eine Anzahl gasvolumetrischer Methoden angegeben; von letzteren empfehlen sie die Verwendung von Hypochlorit[4]), Jodjodkaliumlösung, ferner Jodsäure und endlich unter gewissen Einschränkungen bei der Absorption mit $AgNO_3$ die Rücktitration des nichtverbrauchten Silbers, bezw. die maßanalytische Bestimmung der gebildeten Arsensäure.

Im folgenden wird nun gezeigt, dass Arsenwasserstoff sich auch durch Bromsäure nach einer Differenzmethode und ferner direkt mittels Jodmonochlorids gut bestimmen lässt.

Darstellung des AsH_3-H_2-Gemisches.

Diese erfolgte durch Reduktion einer mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Arsenatlösung durch metallisches Zink wie folgt: In einem, mit Tropftrichter versehenen und überschüssiges Zink enthaltenden Destillationskolben liess man zunächst 50 *ccm* einer 10%igen Lösung von Na_2HAsO_4 [20 *g* dieses Salzes gelöst in 200 *ccm* H_2SO_4 (1 : 5)] einfliessen und das Gasgemisch solange ins Freie entweichen, bis die

[1]) Diese Ztschrft. **47**, 105, 126 (1908); Ztschrft. f. angew. Chem. **19**, 275 (1906).

[2]) Diese Ztschrft. **46**, 671 (1907).

[3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **18**, 416 (1905); vergl. diese Ztschrft. **46**, 671 (1907).

[4]) Dieses Oxydationsmittel hat sich indessen nach Reckleben und Lockemann nicht immer bewährt, a. a. O.

ganze Apparatur praktisch luftfrei war; nun brachte man noch etwa 100—150 *ccm* der oben angeführten Arsenatlösung in das Entwicklungsgefäss und fing dann das Gas im Gasometer auf.

Letzterer war nach den Angaben von Reckleben, Lockemann und Eckardt[1]) in vereinfachter Form hergestellt, wie beistehende Abb. 1 zeigt:

Gefäss I enthält ausgekochte, gesättigte NaCl-Lösung, welche sich bis jetzt als die beste Absperrflüssigkeit erwiesen hat, und welche im folgenden auch in der Gasbürette immer angewendet wurde.

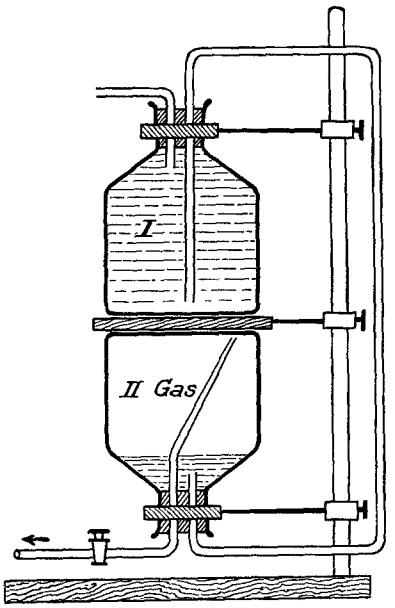

Abb. 1.

Das sonst so universelle Quecksilber kann in diesem Falle nicht benutzt werden, da es in Berührung mit Arsenwasserstoff eine ziemlich rasche Zersetzung desselben bedingt, wie schon Reckleben betont und bei meinen Arbeiten bestätigt werden musste.

Gefäss II mit einem Fassungsvermögen von etwa 1 *l* dient zur Aufnahme des Gases und ist überdies mit einem schwarzen Überzug versehen, um die Lichteinwirkung tunlichst hintanzuhalten.

Für die durchzuführenden Versuche wurden jeweils Gasmengen dem Vorratsgefäss mit einer Gasbürette entnommen; der AsH_3-Gehalt wurde durch Absorption mit neutraler 5 %iger $AgNO_3$-Lösung festgestellt; wie Reckleben und seine Mitarbeiter[2]) zeigen konnten, verläuft diese Umsetzung nicht quantitativ gemäß der von J. L. Lassaigne[3]) aufgestellten Gleichung:

$$AsH_3 + 6\ Ag^{\cdot} + 3\ H_2O = AsO_3''' + 6\ Ag + 9\ H^{\cdot} \quad . \quad . \quad I)$$

sondern auch zum Teil nach:

$$AsH_3 + 3\ Ag^{\cdot} = AsAg_3 + 3\ H^{\cdot}.$$

[1]) a. a. O.
[2]) a. a. O.
[3]) Journ. de chim. med. **16**, 685 (1840).

Man erhält also kein einheitliches Produkt, was aber für die Absorption ohne Bedeutung ist, da Arsenwasserstoff hierbei vollständig umgesetzt wird.

Die Absorption selbst wurde durch $^1/_4$ Minuten langes kräftiges Durchschütteln des Gasgemisches in einer Hempelpipette vollzogen, während welcher Zeit die Umsetzung eine quantitative ist; die gleichzeitige Einwirkung des Wasserstoffs auf neutrale $AgNO_3$-Lösung [1]) ist während der kurzen Dauer der Berührung praktisch belanglos.

Zur Kontrolle wurde in eigenen Versuchen auch die Absorption des Arsenwasserstoffs mit Silbernitrat durch eine solche mit Bromwasser nachgeprüft; es konnte bestätigt werden, was schon von anderer Seite [2]) konstatiert worden war, dass beide Werte gut übereinstimmen. Benutzte man nur reines Bromwasser und brachte man grössere Gasmengen zur Anwendung, so brauchte die vollständige Absorption allerdings einige Zeit; Brom-Wasser mit Brom als Bodenkörper oxydiert äusserst rasch. Desgleichen war es ohne Belang, ob die Bromlösungen mit verdünnter Salzsäure — zwecks Einhaltung der bei den eigentlichen Analysen obwaltenden Bedingungen — angesäuert waren oder nicht.

Folgende Versuche mögen dies dartun:

Gas	*ccm* AsH_3		
ccm	$AgNO_3$	Br_2	
50,00	19,5	19,5	$t = 26^0$ $b = 748$ mm
25,00	8,98	9,02	$t = 24{,}2^0$ $b = 745$ mm
25,00	—	9,05	Zusatz von 50 *ccm* Salzsäure (1 : 1)

Die praktische Durchführung der Absorption gestaltete sich so, dass das Gasgemenge in einer gewöhnlichen 2-Kugelpipette nach Hempel mit Brom-Bromwasser einige Minuten gut verschüttelt, hierauf zur Entfernung der Bromdämpfe in eine Pipette mit verdünnter Kalilauge getrieben und nun zurückgemessen wurde.

I. Arsenwasserstoffbestimmung mittels Bromats.

AsH_3 reagiert mit Bromat nach der Gleichung:

$$4\ BrO_3' + 3\ AsH_3 = 3\ AsO_4''' + 4\ Br' + 9\ H^{\cdot} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad II)$$

bezw. bei überschüssiger Bromsäure nach:

$$8\ BrO_3' + 5\ AsH_3 = 5\ AsO_4''' + 8\ Br + 7\ H^{\cdot} + 4\ H_2O \quad . \quad III)$$

[1]) Reckleben, Lockemann und Eckardt, a. a. O.

[2]) Reckleben und Lockemann, a. a. O.

Nach Reckleben und Lockemann verläuft die Reaktion II in neutraler Lösung sehr langsam, sie wird z. B. durch etwas $AgNO_3$ katalysiert. Die Katalysatorfunktion ist wohl so zu erklären, dass das Silbersalz als Einleitungsstoff wirksam ist, indem es mit dem Arsenwasserstoff im Sinne der Gleichung I etwas Arsenit und Wasserstoff-Ion liefert, und dadurch die Bedingungen für die Bromatreduktion durch die beiden letzten Komponenten unter Brom-Ion-Bildung gegeben sind und in weiterer Wechselwirkung zwischen Bromat und Bromid in, wenn auch sehr geringem Umfange, Brom entbunden wird, welches nun nach:

$$AsH_3 + 8\ Br + 4\ H_2O = AsO_4''' + 11\ H^{\cdot} + 8\ Br'$$ [1])

weiterzureagieren vermag.

Auf die Tatsache, dass angesäuerte Bromatlösungen Arsenwasserstoff ungleich rascher oxydieren, wird weiter unten noch zurückzukommen sein.

Nach den beiden obengenannten Autoren soll Bromsäure zufolge ihrer verhältnismäßig langsamen Einwirkung auf AsH_3 für analytische Zwecke nicht in Betracht kommen; da nun im allgemeinen von den drei Halogensauerstoffsäuren die Bromsäure am aktivsten wirkt, wurde trotzdem versucht, dieses Agens zur Ermittlung des Arsenwasserstoffs auszuwerten.

Die Bestimmungen wurden in der von F. P. Treadwell und C. Mayr[2]) für die Rhodanbestimmung mit Bromat empfohlenen Flasche mit eingeschliffener Hahncapillare durchgeführt, die sich ausgezeichnet bewährte, da Gasverluste sicher vermieden werden.

Prinzipiell wurde so vorgegangen, dass in der mit einem Bromatüberschuss beschickten Flasche das Gas zur Reaktion gebracht, hierauf überschüssige 0,1 n-Arsenitlösung zugesetzt und diese wieder mit der 0,1 n-Bromatlösung zurücktitriert wurde; letztere war auch auf die 0,1 n-$AsCl_3$-Lösung eingestellt[3]), ferner erfolgte bei jedem Versuch die genaue Ablesung von Temperatur und Barometerstand und die Reduktion des Gasgemisches auf Normalbedingungen.

---

[1]) Reckleben und Lockemann, a. a. O.

[2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **92**, 127 (1915); vergl. diese Ztschrft. **62**, 337 (1923).

[3]) Die jeweiligen Wirkungswerte der $KBrO_3$- und $AsCl_3$-Lösungen gegen einander, sowie die Titerstellungen der verschiedenen AsH_3-H_2-Gemische sind der Übersichtlichkeit wegen in die Tabellen nicht aufgenommen worden. Hinsichtlich dieser letzteren sei erwähnt, dass das angewandte Gas, ferner AsH_3 auf 0° und 760 *mm*, die verbrauchten *ccm* 0,1 n-Bromatlösung auf genau 0,1 n umgerechnet sind.

Nach Gleichung II besteht die Beziehung:

$$1000\,ccm\ 0{,}1\text{ n-}BrO_3'\text{-Lösung} \rightarrow \frac{AsH_3}{80} \rightarrow 280\ ccm\ AsH_3\ (0^0,\ 760\ mm).$$

Anfänglich geschah die Versuchsdurchführung derart, dass man die mit 25 *ccm* H_2SO_4 (1 : 5) angesäuerte Bromatlösung mit Arsenwasserstoff einige Minuten gut durchschüttelte und dann weiter verfuhr wie früher.

	ccm Gasgemisch	Vorgelegt *ccm* 0,1 n-BrO_3'-Lösung	*ccm* 0,1 n-$AsCl_3$-Lösung	$AsCl_3$-Überschuss in *ccm* 0,1 n-BrO_3'-Lösung	Verbraucht 0,1 n-BrO_3'-Lösung *ccm*	*ccm* AsH_3 berechnet	*ccm* AsH_3 gefunden	
1	17,79	50,00	29,90	5,0	18,58	5,41	5,20	5′ geschüttelt
2	18,86	49,95	30,00	5,5	19,00	5,43	5,32	15′ „

Hierbei blieb das Reaktionsgemisch einige Zeit völlig unverändert, färbte sich dann gelb von gebildetem Brom, letzteres verschwand wieder, verlor nach abermaligen Auftreten langsam an Intensität, um schliesslich verstärkt, dauernd bestehen zu bleiben.

Folgendes Schema wäre zur Deutung heranzuziehen:

$$4\ BrO_3' + 3\ AsH_3 \longrightarrow 3\ AsO_4''' + 4\ Br' + 9\ H^{\cdot} \quad . \ . \quad IV)$$

hieran schliessen sich an:

$$BrO_3' + 5\ Br' + 6\ H^{\cdot} \longrightarrow 3\ Br_2 + 3\ H_2O \quad , \ . \ . \quad V)$$

$$AsH_3 + 4\ Br_2 + 4\ H_2O \longrightarrow AsO_4''' + 11\ H^{\cdot} + 8\ Br' \ . \ . \quad VI)$$

Vorgang IV verläuft sehr langsam, Reaktion V verhältnismäßig rasch und VI langsamer als V; in dem Maße wie hauptsächlich nach VI Brom-Ion nachgeliefert wird, vollzieht sich V mit grosser Geschwindigkeit und es wird nun AsH_3 nahezu quantitativ oxydiert.

Die erhaltenen Werte für AsH_3 sind etwas zu niedrig, es wirkt scheinbar Brom gegen Ende der Oxydation langsam auf das Gas, ausserdem soll, falls, wie im vorliegendem Falle, der Bromüberschuss zu gering ist, nach den Untersuchungen von F. Stromeyer[1]), J. J. Berzelius[1]) E. Soubeiran[1]), J. F. Simon[1]), J. Ogier[1]) auch die Oxydation nicht quantitativ zu fünfwertigem Arsen führen. Erst bei beträchtlichem Überschuss des Oxydans wird, wie Reckleben und Lockemann gezeigt haben, ausschliesslich Arsensäure gebildet. Aus diesem Grunde

[1]) Literaturangaben bei Reckleben und Lockemann, a. a. O.

wurden zur angesäuerten Bromatlösung von vornherein 10 *ccm* einer 10%igen KBr-Lösung zugefügt; man wartete 5 Minuten, um Reaktion V vollständig ablaufen zu lassen und saugte nun erst das arsenwasserstoffhaltige Gas ein.

In allen so durchgeführten Versuchen erfolgte im Reaktionsgefäss eine starke Arsenabscheidung in Form dichter brauner Nebel; in mehreren Fällen war diese Umsetzung von einer mehr oder minder starken Feuererscheinung begleitet. Der Arsenbeschlag löste sich übrigens glatt beim Durchschütteln.

	ccm Gasgemisch	Vorgelegt *ccm* 0,1 n-BrO_3'-Lösung	*ccm* 0,1 n-$AsCl_3$-Lösung	$AsCl_3$-Überschuss in *ccm* 0,1 n-BrO_3'-Lösung	verbraucht 0,1 n-BrO_3'-Lösung *ccm*	*ccm* AsH_3 berechnet	*ccm* AsH_3 gefunden	
3	18,11	70,10	49,95	9,95	19,13	5,29	5,36	
4	17,87	50,00	30,00	5,12	18,67	5,36	5,23	
5	22,93	„	40,00	24,92	33,58	9,13	9,40	
6	22,57	60,00	„	12,40	31,06	8,83	8,70	schwache Entflammung
7	„	„	50,00	19,60	28,43	8,91	7,96	starke Entflammung

Besonders auffallend ist in Versuch 7 der viel zu klein erhaltene AsH_3-Wert; die Erklärung hierfür ist die, dass durch die Entflammungstemperatur ein Teil des Arsenwasserstoffs nach:

$$2\ AsH_3 \longrightarrow 2\ As + 3\ H_2$$

thermisch zersetzt wird und für diesen Anteil die Oxydation erst mit der nullwertigen Stufe des Arsens beginnt, welche weniger Bromat verbraucht.

Die Intensität des Entflammens ist, wie Versuche zeigten, stark abhängig vom Bromüberschuss und besonders vom verwendeten Vakuum.

Einige Analysen, welche mit 0,5 n-Bromatlösung unter sonst gleichen Bedingungen bei starkem Minderdruck durchgeführt wurden, zeigen dies deutlich, indem man statt der vorhandenen 38,81, 39,32, 8,72 *ccm* AsH_3 nur 37,82, 37,97, 6,26 erhielt.

Die erwähnten Übelstände konnten durch Einhalten nachstehender Arbeitsmethode vermieden werden: die überschüssige 0,1 n-Bromatlösung

versetzte man mit 10 *ccm* Bromidlösung (10 %ig), evakuierte, saugte nun Gas und dann erst 25 *ccm* H_2SO_4 an (1 : 5) und schüttelte mindestens 5 Minuten gut durch. Danach ermittelte AsH_3-Mengen stimmten gut mit denen der Silbermethode überein:

	ccm Gasgemisch	Vorgelegt *ccm* 0,1 n-BrO_3'-Lösung	*ccm* 0,1 n-$AsCl_3$-Lösung	$AsCl_3$-Überschuss in *ccm* 0,1 n-BrO_3'-Lösung	Verbraucht *ccm* 0,1 n-BrO_3'-Lösung	*ccm* AsH_3 berechnet	*ccm* AsH_3 gefunden	
8	17,85	50,00	29,95	5,35	18,96	5,36	5,31	
9	22,53	49,90	30,00	9,90	23,34	6,58	6,49	
10	22,63	„	29,90	10,33	23,76	6,61	6,64	
11	13,63	„	30,00	0,92	14,22	3,95	3,98	
12	83,43	139,95	49,85	7,12	86,32	24,36	24,11	
13	18,07	39,85	30,00	14,20	17,61	5,01	4,93	mit 20 *ccm* HCl (1:1) angesäuert
14	17,95	39,90	29,95	14,60	18,11	4,98	5,07	
15	22,29	49,85	30,00	5,80	23,66	6,85	6,63	
16	22,38	49,90	29,95	5,30	24,25	6,88	6,79	
17	45,01	„	21,00	17,25	44,93	12,60	12,59	mit 20 *ccm* HCl (1:1) angesäuert
18	90,72	120,00	„	8,00	105,40	29,67	29,52	
19	88,31	200,00	79,94	11,30	128,76	36,20	36,27	
20	22,57	60,00	50,00	24,30	33,13	8,91	9,28	
21	45,03	50,00	49,91	33,40	42,16	11,88	11,80	
23	17,86	49,85	30,00	4,75	18,13	4,95	5,07	mit 20 *ccm* HCl (1:1) angesäuert

Die folgende Zusammenstellung gibt einige Analysen wieder, bei welchen nur der Bromatüberschuss variiert war.

	ccm Gasgemisch	Vorgelegt *ccm* 0,1 n-BrO_3'-Lösung	*ccm* 0,1 n-$AsCl_3$-Lösung	$AsCl_3$-Überschuss in *ccm* 0,1 n-BrO_3'-Lösung	Verbraucht *ccm* 0,1 n-BrO_3'-Lösung	*ccm* AsH_3 berechnet	*ccm* AsH_3 gefunden
27	17,86	49,85	30,00	4,75	18,31	4,95	5,07
28	17,95	39,90	29,95	14,60	18,11	4,98	5,07
29	17,91	30,30	19,90	11,80	17,90	4,97	5,01
30	17,90	20,70	9,75	8,80	17,62	4,93	4,93

Auch die Säurekonzentration kann sich in ziemlich weiten Grenzen bewegen; so wurden bei Verwendung von 10, 25, 50 *ccm* H_2SO_4 (1:5) statt der tatsächlichen 5, 44, 4,96, 5,16 *ccm* Arsenwasserstoff 5, 43, 4,93, 5,17 *ccm* gefunden.

Schliesslich sei nochmals darauf hingewiesen, dass man die Dauer der Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf das Reaktionsgemisch nicht merklich unter 5 Minuten sinken lassen darf, namentlich bei nur geringem Bromatüberschuss, da man sonst aus schon früher zu ersehenden Ursachen, etwas zu niedrige Resultate erhält; so lieferte z. B. nur 1 Minute langes Schütteln an Stelle von 5,44 *ccm* AsH_3 5,37 und 5,33 *ccm*, bei der üblichen Dauer hingegen 5,43 *ccm*.

II. Bestimmung mittels Jodmonochlorids.

Eleganter und rascher wie nach dem Bromatverfahren lässt sich Arsenwasserstoff durch Jodmonochlorid, bezw. Jod-Kation vollständig zu Arsensäure oxydieren; in diesem Falle verläuft die Reaktion nach der Gleichung:

$$AsH_3 + 8\,JCl + 4\,H_2O = AsO_4''' + 8\,J + 8\,Cl' + 11\,H^{\cdot} \quad . \quad I)$$

Als Maß für den vorhandenen Arsenwasserstoff dient das entbundene Jod, dessen quantitative Bestimmung darauf beruht, dass, wie R. Lang[1]) in seinen ausgezeichneten Untersuchungen festgestellt hat, dieses in Gegenwart von Cyanwasserstoff in mineralsaurer Lösung durch Jodsäure quantitativ nach:

$$JO_3' + 4\,J + 5\,H\,CN + H^{\cdot} = 5\,J\,CN + 3\,H_2O \quad . \quad . \quad II)$$

reagiert.

Der Endpunkt der Titration wird hierbei durch das Verschwinden der Jodstärkereaktion festgestellt.

Für die Analysenberechnung diente bei Anwendung von 0,1 n-Jodatlösung die Beziehung:

$$1000\ ccm\ \ 0{,}1\,n\text{-}JO_3'\text{-Lösung} \rightarrow J/15 \rightarrow \frac{AsH_3}{120} = 186{,}6\ ccm\ AsH_3$$

$(0^0{,}60\ mm)$.

Die Untersuchungen selbst wurden mit der gleichen, bei der Bestimmung des Arsenwasserstoffs durch Bromsäure beschriebenen Apparatur durchgeführt, nur fand an Stelle der Flasche ein enghalsiger 1000 *ccm* Messkolben Anwendung, um Belästigung durch den Cyanwasserstoff zu vermeiden.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **122**, 332 (1922); **142**, 230 (1925); vergl. diese Ztschrft. **67** 42 (1925/26).

Die Herstellung der in den folgenden Ausführungen benutzten etwa 0,5 m-JCl-Lösung erfolgte nach der von R. Lang[1]) gegebenen Vorschrift, auf deren Anführung an dieser Stelle verzichtet werden kann; diese Lösung musste jedoch vor ihrer Verwendung noch vom Chloroform befreit werden, da letzteres, wie Reckleben, Lockemann und Eckardt[2]) festgestellt haben, und wie im vorliegenden Falle auch konstatiert wurde, nach längerem Schütteln auf Arsenwasserstoff zersetzend einwirkt.

Gearbeitet wurde in allen Fällen so, dass 10 *ccm* der JCl-Lösung mit 50—100 *ccm* 2,8 n-Salzsäure versetzt, dann mit Wasser auf ungefähr 140 *ccm* gebracht und nun mit dem Gas einige Minuten kräftig durchgeschüttelt wurden. Nach dem Einsaugen von etwas Wasser erfolgte dann ein Zusatz von etwa 1 *g* Kaliumcyanid und Austitrieren mit 0,1 n-KJO_3-Lösung. Die Entfärbung erfolgte scharf auf einen Tropfen der Maßflüssigkeit; übrigens kann man die Stärkelösung auch knapp vor dem Ende der Titration hinzufügen.

Im folgenden sei eine Anzahl Analysen angeführt, welche die Exaktheit dieser Methode dartun; die auftretenden Fehler liegen alle innerhalb der bei gasanalytischen Hantierungen zulässigen Grenze.

	ccm Gas-gemisch	Verbraucht *ccm* 0,1 n-JO_3'-Lösung	*ccm* AsH_3		Anmerkung
			berechnet	gefunden	
1	44,66	61,95	11,79	11,57	Alle Gasvolumina ebenfalls auf Normalbedingungen, die verbrauchten *ccm* 0,1 n-KJO_3-Lösung auf theoretisch 0,1 n umgerechnet.
2	45,33	62,52	11,60	11,67	
3	90,41	124,25	23,20	23,22	
4	22,69	31,75	5,85	5,92	
5	22,57	31,19	5,80	5,82	
6	22,53	36,26	6,86	6,77	
7	13,61	22,39	4,09	4,17	
8	27,03	43,97	8,23	8,21	
9	25,18	41,52	7,80	7,75	
10	20,73	33,80	7,73	7,78	
11	22,42	33,79	6,37	6,31	
12	22,57	33,98	6,28	6,30	
13	22,58	34,00	6,34	6,32	
14	23,55	38,15	7,23	7,12	

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **122**, 332 (1922); **142**, 235 (1925); vergl. diese Ztschrft. **67**, 42 (1925/26).

[2]) a. a. O.

Die Kontrolle geschah ebenfalls durch Absorption der Gasgemische mit neutraler 5 %iger Silbernitratlösung.

Die Versuche zeigen, dass die Reaktion zwischen Arsenwasserstoff und Jodmonochlorid mit genügender Geschwindigkeit verläuft, da andernfalls für das Ende des Oxydationsvorganges das Verschwinden der Jodstärkereaktion nicht maßgebend wäre [1]).

Dass nach diesem Verfahren auch bei geringem Arsenwasserstoffgehalt gute Ergebnisse zu erzielen sind, erhellt aus folgenden zwei Versuchen:

	ccm Gasgemisch	Verbraucht *ccm* 0,1 n-JO_3'-Lösung	*ccm* AsH_3	
			berechnet	gefunden
15	5,00	7,60	1,40	1,42
16	3,40	4,97	0,94	0,93

Eine Titration des gebildeten Jodcyans mit Thiosulfat verbietet sich aus selbstverständlichen Gründen.

Die maßanalytische Bestimmung des Arsenwasserstoffs mit Jodmonochlorid hat vor jener mit Bromat den grossen Vorzug, ein schnelleres Arbeiten zu ermöglichen und keine Differenzmethode zur Anwendung zu verlangen.

Die beiden behandelten Analysenmethoden lassen sich, wie ohne weiteres verständlich ist und was an dieser Stelle nicht näher ausgeführt werden braucht, auch auf die Bestimmung von in verdünnter Salzsäure absorbiertem Arsenwasserstoff anwenden; hierüber wird im Zusammenhang mit einer anderen Arbeit seinerzeit berichtet werden.

Die Oxydation mit Bromsäure und besonders die durch Jodmonochlorid sind wesentlich bequemer anzuwenden, wie die zu Anfang angegebenen.

Herrn G. Mück, der eine Reihe von Kontrollanalysen durchführte, sei hierfür bestens gedankt.

Brünn, Deutsche Technische Hochschule, Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie.

[1]) Siehe auch R. Lang, Ztschrft. f. anorg. Chem. **142**, 244 (1925); vergl. diese Ztschrft **67**, 42 (1925/26).