

5. Unter Einbeziehung dieser statistisch ermittelten Rückkehrkurve ist die Wolframbandlampe trotz ihrer Unvollkommenheit als Bezugssystem für Kontrollmessungen brauchbar.

6. Ein von anderer Seite†)††) empfohlenes Verfahren zur Eichung der Teilstrahlungs-pyrometer besteht darin, die Bandlampe überhaupt nur als übertragendes Strahlungsfeld zu be-

†) Siehe Fußnote †) auf S. 419 r.

††) Glastechn. Ber., 13 (1935), H. 1, S. 36.

Auszug aus dem Schrifttum über optische Temperaturmeßgeräte und -verfahren.

(Zeitlich geordnet.)

G. Keinath: Ueber die subjektiven Einstellfehler bei optischen Pyrometern. Stahl u. Eisen, 43 (1923), S. 9. (Ref. Glastechn. Ber., 1 (1923/24), S. 55.)

(E. A. Coad-Pryor, W. M. Clark, R. W. Whipple, C. E. Foster, W. Bowen:) „The use of pyrometers in the glass industry“. J. Soc. Glass Technol., 8 (1924), S. 94—138. (Ref. Glastechn. Ber., 2 (1924/25), S. 58.)

A. Fry: Optische Temperaturmessungen in der Praxis. Stahl u. Eisen, 44 (1924), H. 45, S. 1398—1405, 6 Abb. (Ref. Glastechn. Ber., 3 (1925/26), S. 222.)

H. Miething: Das Siemens-Glühfadenpyrometer. Siemens-Z., 5 (1925), S. 193—197. (Ref. Glastechn. Ber., 3 (1925/26), S. 232—233.)

G. Gehlhoff und M. Thomas: Temperaturmessungen an Glasöfen. Glastechn. Ber., 4 (1926/27), S. 210—219, 5 Abb., 7 Tab.

H. Schmidt: Die Grundgedanken der Strahlungs-pyrometrie. Mitt. Nr. 77 Wärmestelle Verein Dtsch. Eisenhüttenleute. 11 S. (Ref. Glastechn. Ber., 4 (1926/27), S. 235.)

A. Schack: Geräte und Verfahren zu Temperaturmessungen. Mitt. Nr. 96 u. 97 Wärmestelle Verein Dtsch. Eisenhüttenleute. 40 S., 29 Abb. (Ref. Glastechn. Ber., 5 (1927/28), S. 281.)

H. Miething: Die Optik der Gesamtstrahlungs-pyrometrie. Wiss. Veröff. Siemens-Konzern, 6 (1928), H. 2, S. 135—146. (Ref. Glastechn. Ber., 6 (1928/29), S. 263.)

nützen, die Vergleichen aber auf ein für diesen Zweck besonders sorgfältig ausgewähltes Fadenpyrometer zu beziehen, das dann für Betriebsmessungen natürlich nicht verwendet werden darf.

Aussprachen.

Aussprachen über die Eichung der Teilstrahlungs-pyrometer fanden in mehreren Sitzungen des Fach-ausschusses II der DGG zwischen dem 11. Nov. 1931 und dem 13. Nov. 1934 statt. Kurze Berichte darüber s. in „Glastechn. Ber.“, 10 (1932), S. 16; 12 (1934), S. 35; 13 (1935), S. 36.

H. Schmidt und W. Liesegang: Spektral-pyrometrische Messungen am Siemens-Martin-Ofen. Mitt. Kaiser Wilhelm-Institut. Eisenforschung, Bd. 10, Lief. 5, Abh. 101. Düsseldorf 1928, Verlag Stahleisen. 19 S., 26 Abb. (Ref. Glastechn. Ber., 6 (1928/29), S. 604.)

G. Ribaud: Traité de pyrométrie optique. (Abhandlungen über die optische Pyrometrie.) Paris (XV^e) 1931, Éd. de la Revue d'Optique Théor. et Instrum., 448 S., 163 Abb.

Heinr. Loeck: Messungen mit optischen Pyrometern. Diss. T. H. Darmstadt. (Leipzig 1931, Druckerei der Werkgemeinschaft.) (Ref. Stahl u. Eisen, 52 (1932), Nr. 5, S. 122.)

K. Metzger, W. Schneekloth und W. Büsing: Temperaturmessungen an Glasschmelzöfen. Fach-ausschußber. DGG Nr. 20. Frankfurt (M.) 1932. 24 S., 27 Abb.

Gerhard Naeser: Die Praxis der Teilstrahlungs-pyrometrie. Stahl u. Eisen, 54 (1934), S. 1158—1160. (Ref. Glastechn. Ber., 13 (1935), H. 4, S. 134.)

Rudolf Steck: Das Eichen von Teilstrahlungs-pyrometern mit der Bandlampe. Stahl u. Eisen, 55 (1935), Nr. 27, S. 737—739, 3 Abb. (Ref. Glastechn. Ber., 13 (1935), H. 10, S. 372.)

Rudolf Hase: Temperaturmessung an flüssigen und festen Metallen, dargestellt am Beispiel des Eisens. Z. Verein Dtsch. Ing., 79 (1935), Nr. 45, S. 1351—1355. (Ref. im vorlieg. Heft, S. 445.) (10 036)

DK 544.8 + 545.8 : 546.19 : 666.115 (045)

Beiträge zur mikrochemischen Analyse der Gläser. VIII*).

Zur Bestimmung des Arsens im Glase.

Von W. Geilmann und O. Meyer-Hoissen.

(Technische Hochschule Hannover, Institut für anorganische Chemie.)

(Eingegangen 1. Oktober 1935.)

Die kolorimetrische Arsenbestimmung und ihre Anwendung in der Glasanalyse. — Bestimmung größerer Arsenmengen. — Getrennte Bestimmung von 3- und 5wertigem Arsen. — Leistungsfähigkeit der Verfahren in der praktischen Glasanalyse.

Eine erhebliche Ersparnis an Material und Arbeitszeit wird erreicht, wenn zur Bestimmung der oft sehr geringen Arsenmengen in Gläsern die in der Toxikologie üblichen Verfahren herangezogen werden, die auf einer Verflüchtigung des Arsens als Arsenwasserstoff und Ermittlung des letzteren beruhen¹⁾.

1. Bestimmung sehr kleiner Arsenmengen.

Arsenmengen von 0,002 bis 0,080 mg in je 1 g Glas, entsprechend 0,0002 bis 0,008%, werden am einfachsten nach dem von Hefti²⁾ angegebenen und C. R. Sanger und O. F.

Black³⁾ abgeänderten Verfahren kolorimetrisch ermittelt aus der Stärke der Gelb- bzw. Orangefärbung von Quecksilberchlorid-Papierstreifen, über die der entwickelte Arsenwasserstoff geleitet wurde.

* Vgl. Glastechn. Ber., 7 (1929/30), S. 328—332 (1. Cu, 2. Pb); 8 (1930), S. 404—408 (3. Zn); 9 (1931), S. 274—279 (4. F); 12 (1934), S. 302—307 (5. Co, 6. Ni); 13 (1935), S. 86—89 (7. Au).

¹⁾ Betreffs des umfangreichen Schrifttums sei auf die Lehrbücher der Toxikologie und die Spezialwerke verwiesen.

²⁾ Hefti, Inaug.-Diss. Zürich 1907.

³⁾ C. R. Sanger u. O. F. Black, Z. anorg. allg. Chem., 58 (1908), S. 121.

Versuchsordnung.

Recht brauchbar für die Ausführung der Bestimmung erwies sich die von Sanger und Black angegebene Versuchsordnung (Bild 1), die aus einer weithalsigen Flasche von 80 bis 100 cm³ Inhalt, 2 Gummistopfen und einigen Glasröhren leicht zusammenzustellen ist. Wichtig ist die in das doppelt rechtwinklig gebogene Gasableitungsrohr eingblasene Kugel, die als Rückflußkühler und Tropfenfänger wirkt.

Reagenzien.

Zur Herstellung des Quecksilberchlorid-Papieres wird rein weißes, nicht zu dickes Zeichenpapier in 4 mm breite und 25 cm lange Streifen zerschnitten. Diese Streifen trinkt man durch langsames Hindurchziehen mit einer 5%igen wässrigen Mercurichloridlösung und trocknet sie dann schnell an der Luft, wobei sie zweckmäßig senkrecht hängen. Die trockenen Streifen werden in 7 cm lange Stücke zerschnitten, aber die zum Anfassen beim Tränken und zum Befestigen beim Trocknen verwendeten beiden Enden verworfen. Das fertige Papier ist in einem gut schließenden Gefäß im Dunkeln aufzubewahren.

An sonstigen Reagenzien sind erforderlich:

1. Granuliertes Zink.

Die besten Ergebnisse, sowohl was Gleichmäßigkeit der Gasentwicklung wie auch was Reduktionsfähigkeit anbelangt, werden mit granuliertem Zink von 2 bis 3 mm Korngröße erreicht, wie es käuflich zu haben ist. Nicht zu empfehlen ist die Verwendung größerer Stücke, etwa zerschnittener Zinkstangen, deren wirksame Oberfläche im Vergleich zu den kleinen, teilweise hohlen Kugeln gering ist. Im Handel ist hinreichend arsenfreies Zink zu erhalten.

2. Bleiacetatwatte.

Fettfreie Verbandwatte wird mit einer 1%igen Bleiacetatlösung, die, falls trübe, mit etwas Essigsäure anzusäuern ist, getränkt. Nach dem Ausdrücken des Ueberschusses der Lösung wird die Watte getrocknet und gut verschlossen aufbewahrt.

3. Eisenalaun-Lösung.

8,4 g kristallisiertes Ferriammonsulfat und 1 g Natriumchlorid werden in 100 cm³ Wasser gelöst, dem 2 cm³ konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt sind.

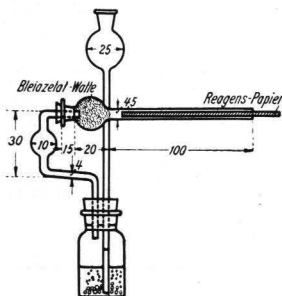


Bild 1.
Versuchsordnung
zur kolorimetrischen
Bestimmung sehr kleiner
Arsenmengen
nach Sanger und Black.

4. Stannochlorid-Lösung.

8 g käufliches Zinnchlorür werden nach Zusatz von 1 cm³ konz. Salzsäure in 9 cm³ Wasser gelöst.

5. Arsen-Lösungen.

0,1 g reinstes As₂O₃ wird in wenig Natronlauge gelöst, die Lösung nach dem Verdünnen auf 80 cm³ mit Schwefelsäure schwach angesäuert und auf 100 cm³ aufgefüllt. Diese haltbare Stammlösung enthält in 1 cm³ 1 mg As₂O₃. Zur Herstellung der Vergleichsstreifen wird aus 10 cm³ Stammlösung und 90 cm³ Wasser eine Lösung mit 0,1 mg As₂O₃ in je 1 cm³ bereit, von der wiederum 10 cm³ mit 90 cm³ Wasser verdünnt werden, so daß die eigentliche Gebrauchslösung mit 0,01 mg As₂O₃ in je 1 cm³ erhalten wird. Von dieser, nicht lange haltbaren Lösung werden mit der Burette die gewünschten Mengen abgemessen.

Vergleichsstreifen.

Von grundlegender Bedeutung für die Richtigkeit der späteren Bestimmungen ist die sorgfältige Herstellung der Vergleichsstreifen mit bekannten Arsenmengen. Als zweckmäßig erweist sich ein Satz von Streifen mit 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60 γ Arsen-trioxyd[†]). Bei den niedrigsten Konzentrationen ist die Farbe rein gelb; mit steigender Menge wird sie mehr rötlich, schließlich orangefarben.

Unter dem Einfluß von Licht und Feuchtigkeit verblassen die Streifen schnell und werden unbrauchbar. Sie sind bedeutend haltbarer, wenn jeder Streifen in ein evakuiertes Glasröhrchen über etwas Phosphorpentoxyd eingeschmolzen und im Dunkeln aufbewahrt wird.

Wird der gelbe Farbstreifen in eine 1 n NH₃-Lösung getaucht, so färbt sich die von Arsenwasserstoff getroffene Zone mehr oder weniger stark schwarz. Die so behandelten und getrockneten Streifen sind bedeutend haltbarer, müssen aber auch in Röhrchen über frisch geglühtem Aetzkalk eingeschmolzen und im Dunkeln aufbewahrt werden. Wünschenswert ist die Herstellung beider Reihen von Vergleichsstreifen.

Bedeutend bequemer als die umständliche und dabei noch nicht einmal dauerhafte Aufbereitung der Originalstreifen ist es, wenn man nach den einzelnen Streifen eine farbige Zeichnung anfertigt, was bei einigem Geschick in der Handhabung von Wasserfarben ziemlich leicht in solcher Naturtreue gelingt, daß eine einwandfreie Einordnung der späteren Versuchsstreifen möglich ist.

Ausführung der Bestimmung.

Der Apparat wird mit 8 bis 10 g Zinkgranulaten beschickt. Durch das Trichterrohr werden eingefüllt: 10 cm³ verdünnte Schwefelsäure (gleiche Volumen H₂O und H₂SO₄), 2 cm³ Eisenalaun- und 0,5 cm³ Stannochlorid-Lösung. Darauf

†) 1 γ = 0,001 mg.

wird das Reaktionsrohr angesetzt, in dessen Kugel ein lockerer Bausch Bleiacetatwatte gebracht wurde, und das Reagenzpapier so eingeschoben, daß es möglichst genau in der Achse des Rohres senkrecht steht. Nachdem die Wasserstoffentwicklung nach einigen Minuten gleichmäßig geworden ist, wird die Arsenlösung durch den Trichter eingefüllt und der Versuch 40 bis 60 Minuten gehen lassen. Sollte gegen Ende die Wasserstoffentwicklung nachlassen bzw. aufhören, so werden noch einige Kubikzentimeter Schwefelsäure nachgefüllt.

Durch Vergleich der Färbung der Reaktionsstreifen mit der der Vergleichsstreifen wird dann die Arsenmenge geschätzt, und zwar zuerst auf Grund der direkt erhaltenen Färbung. Lag der Streifen nicht passend im Reaktionsrohr, so kann die eine Seite etwas stärker gefärbt sein als die andere; in solchem Falle liest man die jeder Seite entsprechende Arsenmenge ab und nimmt den Mittelwert. Darauf wird der Streifen in eine 1 n Ammoniak-Lösung getaucht und die Arsenmenge erneut durch Einordnung in die entsprechende Vergleichsreihe ermittelt.

Die Schätzung ist mit einer Genauigkeit von 5 bis 10% durchaus möglich, wenn einige Vorsichtsmaßregeln beachtet werden. Vor allem muß die Gasentwicklung gleichmäßig sein, was durch Verwendung der gleichen Zinkmenge derselben Körnung und von Säure gleicher Konzentration und Temperatur erreichbar ist. Weiter muß man sich durch Ausführung eines Blindversuches überzeugen, daß die verwendeten Reagenzien wirklich arsenfrei sind. Endlich müssen störende Stoffe entfernt werden. Gelegentlich entwickelte Spuren Schwefelwasserstoff werden durch die Bleiacetatwatte zurückgehalten.

Störung durch Selen und Antimon.

Von den normalerweise im Glase zu erwartenden Stoffen stören nur Selen und Antimon in größeren Mengen. Wie besondere Versuchsreihen zeigten, wirken kleine Selenmengen, bis zu 0,2 mg, nicht bzw. kaum ein; mehr als 0,2 mg Selen verzögern die Entwicklung der Farbstreifen so stark, daß eine Bestimmung des Arsens unmöglich wird. Selen muß daher entfernt werden.

Das Gleiche gilt vom Antimon, von dem Mengen bis zu 0,1 mg aufwärts keine merkliche Störung zeigen. Bei größeren Mengen wird durch den gleichzeitig entweichenden Antimonwasserstoff ein viel zu hoher Arsengehalt vorgetäuscht. Diese Störung ist vollständig zu beseitigen, wenn das Arsen vom Antimon durch Destillation aus salzsaurer Lösung getrennt und das Destillat, das alles Arsen enthält, geprüft wird. So lassen sich einige γ Arsen neben 50 bis 100 mg Antimon einwandfrei ermitteln.

Aufschluß des Glases und Herstellung der Prüflösung.

Um Arsen im Glase zu ermitteln, ist ein Aufschluß und eine entsprechende Vorbereitung der

Lösung erforderlich. Am bequemsten ist der Aufschluß mit Aetznatron. 0,5 bis 1 g Glaspulver werden im Nickel- bzw. Silbertiegel mit 3 bis 4 g Aetznatron und 0,1 bis 0,2 g Natriumsuperoxyd anfangs schwach bis zum klaren Fluß und dann kurze Zeit auf dunkle Rotglut erhitzt. Die durch Schwenken beim Erstarren auf die Tiegelwandung verteilte Schmelze wird in 30 cm³ Wasser gelöst, dann mit Schwefelsäure neutralisiert und mit 3 bis 4 cm³ konz. Schwefelsäure angesäuert. Zur Reduktion des 5wertigen Arsens werden 2 bis 3 cm³ wässrige schweflige Säure oder einige Stückchen festes Natriumsulfit zugegeben und gekocht, bis der Geruch nach SO₂ verschwunden ist. Die filtrierte und erkaltete Lösung, deren Volumen nicht mehr als 30 bis 50 cm³ betragen soll, wird dann in das Reduktionsgefäß gegeben.

Bei Anwesenheit von viel Selen ist der Zusatz von etwas Hydrazinsulfat erforderlich, um das Selenat zu reduzieren. Das ausgeschiedene Selen muß abfiltriert werden.

Anstatt mit Aetznatron aufzuschmelzen, kann auch, wie üblich, mit Soda im Platintiegel aufgeschlossen und in gleicher Weise gelöst werden.

Leistungsfähigkeit des Verfahrens.

Zur Prüfung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens für die praktische Glasanalyse wurden Gemische von 0,7 g reinster Kieselsäure und 0,15 g Kalziumkarbonat nach dem beschriebenen Verfahren aufgearbeitet, nachdem gemessene Mengen an Arsen trioxyd zugesetzt waren. Die Differenz zwischen gefundener und zugesetzter Arsenmenge betrug nicht mehr als 10% des Sollwertes; nur bei Arsenmengen über 50 γ Arsen sind die Fehler infolge ungenauen Ablesens größer. Bei der Bestimmung des Arsens in einem technischen Glase wurden bei sechsfacher Wiederholung in 1 g gefunden: 35 — 40 — 40 — 45 — 30 und 35 γ , was einem Gehalte von 0,0035 bis 0,0045% entsprechen würde. Diese Zahlen dürften für die meisten praktischen Zwecke vollauf genügen.

Eine größere Genauigkeit ist vielleicht zu erreichen, wenn der gebildete Arsenwasserstoff nicht kolorimetrisch bestimmt wird, sondern durch Erhitzen zerlegt und das abgespaltene Arsen jodometrisch ermittelt wird⁴⁾.

2. Bestimmung von 0,05 bis 10 mg Arsen.

Die Bestimmung etwas größerer Arsenmengen erfolgt nach dem Vorschlage von C. R. Smith⁵⁾ durch Einleiten des Arsenwasserstoffs in Quecksilberchloridlösung, mit der dieser sich unter Bildung einer gelben Komplexverbindung umsetzt. Durch Kochen mit Wasser⁶⁾ tritt ein Zerfall in Queck-

⁴⁾ J. Gangl und J. Vazques Sanchez, Z. analyt. Chemie, **98** (1934), S. 81—96.

⁵⁾ C. R. Smith, U. S. Dep. Agriculture Bur. Chem., Circ. **102** (1912).

⁶⁾ Beck und Merres, Arb. d. Kaiserl. Gesundheitsamts, **50** (1917), S. 38.

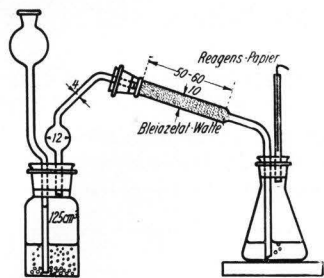


Bild 2.
Versuchsanordnung zur Bestimmung von Arsen mit HgCl₂-Lösung nach C. R. Smith.

silberchlorür und arsenige Säure ein, die beide leicht bestimmt werden können und als Maß für das vorhandene Arsen gelten.

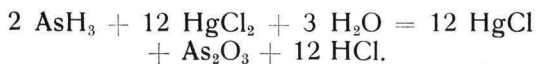
Als brauchbar erwies sich die in Bild 2 gezeichnete Versuchsanordnung. Das Entwicklungsgefäß ist eine Pulverflasche von 125 cm³ Inhalt, verschlossen durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen. Das kurze, schräg absteigende weite Rohr ist zur Bindung von Schwefelwasserstoff locker mit Bleiacetatwolle gefüllt.

Ausführung der Bestimmung.

In das mit 10 bis 15 g Zink beschickte Entwicklungsgefäß werden nacheinander gegeben: 40 cm³ Schwefelsäure (2 Vol. konz. Schwefelsäure, 8 Volumen Wasser), 2 cm³ Eisenalaun-Lösung und 0,5 cm³ Stannochlorid-Lösung. Sobald eine lebhafte Gasentwicklung im Gange ist, wird der als Vorlage dienende Erlenmeyerkolben angegeschlossen, in dem sich 10 bis 15 cm³ einer 5%igen wässrigen Mercurichlorid-Lösung befinden; gleichzeitig wird zur Kontrolle vollständiger Absorption in das Ableitungsrohr ein Streifen Quecksilberchlorid-Papier geschoben. Nunmehr wird durch das Trichterrohr die Arsenlösung eingefüllt. Nach etwa 40 Minuten ist zur Belebung der Wasserstoffentwicklung noch etwas Säure nachzugeben. Das gesamte Arsen ist in 1 bis 1½ Stunden quantitativ übergetrieben und bei richtiger Gasentwicklung restlos in der Vorlage absorbiert, so daß der Papierstreifen keinerlei Färbung zeigt.

Nach Beendigung des Versuches wird die Vorlage abgenommen, das Einleitungsrohr quantitativ abgespült und der Inhalt des Kolbens durch 5 Minuten langes schwaches Kochen in arsenige Säure und Mercurichlorid gespalten.

Der ganze quantitativ verlaufende Vorgang läßt sich formulieren:



Das ausgeschiedene Quecksilberchlorür wird durch einen Filtertiegel abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bei 110° getrocknet, gewogen und die entsprechende Menge an As₂O₃ durch Multiplikation mit 0,07017 erhalten. Im Filtrat kann das Arsen-trioxyd durch Titration mit 0,01 n Jodlösung ermittelt werden. Nach Zusatz von 15%iger Jodkali-Lösung, hinreichend um das zuerst gefallene

Mercurijodid restlos zu lösen, werden einige Tropfen 2 n Schwefelsäure und etwa 4 g Natriumbicarbonat zugegeben und aus einer Mikrobürette mit Jodlösung (Stärke als Indikator) titriert; 1 cm³ Jodlösung entspricht 0,495 mg As₂O₃.

Ein Nachteil der Titration ist die Notwendigkeit der Durchführung eines Blindversuches, bei der vor allem die vorgelegte Quecksilberchlorid- und Bicarbonatmenge genau innezuhalten ist, und Berücksichtigung der hierbei verbrauchten Jodmenge, die zwischen 0,02 und 0,1 cm³ schwanken kann.

Anstatt die durch Arsenwasserstoff in HgCl₂-Lösung gebildete Komplexverbindung durch Kochen zu zerstören und die Spaltungsprodukte zu bestimmen, kann man sie auch direkt in einer bekannten Menge 0,01 n Jod auflösen und den Jod-Ueberschuß mit n/100 Thio-sulfat zurücktitrieren⁷⁾. Da 1 cm³ 0,01 n Jod-Lösung jetzt 0,1475 mg As₂O₃ entspricht, eignet sich die direkte Titration besser zur Bestimmung von Arsenmengen zwischen 0,01 und 1,00 mg.

Bei Verwendung reiner Lösungen werden Arsenmengen zwischen 0,05 und 10 mg sowohl aus dem Gewicht des Quecksilberchlorürs, wie auch durch jodometrische Titration mit einer Genauigkeit von 3 bis 6% wiedergefunden.

Anwendung auf Gläser.

Von Gläsern werden je nach dem zu erwartenden Arsengehalt 0,2 bis 1 g mit Aetznatron unter Zusatz von etwas Natrium-superoxyd in der bereits geschilderten Weise aufgeschlossen und weiter verarbeitet. Die reduzierte Lösung, die etwa 70 cm³ betragen darf, wird mit soviel Schwefelsäure versetzt, daß sie 10% freie Säure enthält, und dann der Behandlung mit Zink unterworfen.

Bei der Prüfung von 1 g arsenfreiem Glase, zu dessen Lösungen bekannte Mengen an Natriumarsenat zugesetzt wurden, sind die in Tafel 1 angegebenen Ergebnisse erhalten.

Tafel 1. Arsenbestimmungen im Glase.

Angew. As ₂ O ₃ (mg)	Gefunden:			
	aus Kalomel (mg)	Fehler (%)	durch Jodometrische Titration (mg)	Fehler (%)
0,203	0,197	- 3	0,203	± 0,0
0,203	0,200	- 1,5	0,208	+ 2,5
0,203	0,205	+ 1,0	0,198	- 1

Das würde heißen, daß anstatt der im Glase vorhandenen Arsenmenge von 0,0203% eine zwischen 0,0197 und 0,0208% schwankende Menge gefunden wäre, was wohl den meisten technischen Anforderungen genügen dürfte.

Störung durch Selen und Antimon.

Kleinere Mengen Selen bis zu 0,5 mg verursachen keine Störungen; größere Mengen

⁷⁾ Lester W. Strock, Z. analyt. Chem., 99 (1934), S. 321-335.

liefern dagegen zu niedrige Arsenwerte, so daß es erforderlich ist, das beim Reduzieren der Probelösung ausfallende Selen abzufiltrieren.

Im Gegensatz zum kolorimetrischen Verfahren wirkt hier Antimon kaum störend, wenn das Arsen durch jodometrische Titration ermittelt wird. Antimonwasserstoff reagiert wohl mit HgCl_2 , und nach dem Aufkochen erhält man einen weißen Niederschlag, der mit dem Kalomel entfernt wird, so daß das Filtrat nicht mehr mit Jodlösung reagiert. 0,200 mg As_2O_3 konnten neben Sb_2O_3 -Mengen, die von 0,05 bis 100 mg stiegen, mit einer Genauigkeit von 5% ermittelt werden.

3. Bestimmung der Wertigkeit des Arsens.

Im Alkaliaufschluß des Glases findet man das Gesamt-Arsen. Wird eine getrennte Bestimmung des 3- und des 5wertigen Arsens gewünscht, so muß eine zweite Probe mit Fluß- und Schwefelsäure aufgeschlossen werden, wobei bekanntlich das 3wertige Arsen restlos verflüchtigt wird und in der Lösung nur das 5wertige Arsen zurückbleibt, das in gleicher Weise bestimmt wird. Demnach ergibt sich folgendes Arbeitsverfahren:

1. 0,5 bis 1 g Glas werden durch Alkalischemelze aufgeschlossen und das gesamte Arsen ermittelt.

2. 0,5 bis 1 g Glas werden im Platintiegel mit 3 cm³ Schwefelsäure (1 : 1) sowie 6 bis 8 cm³ konz. Flußsäure übergossen und bis zum starken Rauchen der Schwefelsäure eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, mit etwas schwefliger Säure versetzt und anschließend bis zur restlosen Entfernung des überschüssigen SO_2 gekocht. Die reduzierte Lösung, die etwa 10% freie Säure enthalten soll, wird dann geprüft und hierbei das 5wertige Arsen gefunden.

Die Differenz beider Bestimmungen ergibt das 3wertige Arsen.

Eingehende Prüfungen zeigten, daß selbst 5% As^5 quantitativ zurückblieben, unabhängig davon, ob nur bis zum Auftreten der Schwefelsäure-Nebel oder gar bis zur Trockne einge-

dampft wurde. As^3 ist dagegen restlos verflüchtigt.

Wurden 500 mg eines arsenfreien Glases mit bekannten Mengen As^3 und As^5 versetzt und geprüft, so erhielt man die in Zahlentafel 2 angeführten Ergebnisse, die die Brauchbarkeit der vorgeschlagenen Arbeitsmethode beweisen.

Tafel 2. Bestimmung von 3- und 5wertigem Arsen im Glas.

Angewandt (mg)		Gefunden (mg)		Fehler (%)	
As_2O_3	As_2O_5	As_2O_3	As_2O_5	As_2O_3	As_2O_5
1,015	0,822	1,010	0,820	- 0,5	- 0,2
0,053	0,035	0,050	0,033	- 6,0	- 5,9
0,075	0,052	0,082	0,048	- 9,3	- 8,0
0,100	0,075	0,095	0,085	- 5,0	+ 13,3
0,052	0,125	0,048	0,130	- 8,0	+ 4,0
0,210	0,210	0,213	0,208	+ 1,5	- 1,0

Bei der Untersuchung zweier technischer Gläser wurden bei Verwendung von 0,5 g Substanz gefunden:

Gesamt-Arsen (As)	As_2O_3	As_2O_5
0,131 bis 0,132%	0,079 bis 0,083%	0,110 bis 0,105%
0,029 „ 0,035%	0,008 „ 0,010%	0,033 „ 0,042%

während die mit 5 g Substanz durchgeführte makrochemische Bestimmung (Abscheidung des Arsens als Sulfid) einen Gesamtarsengehalt von 0,126% bzw. 0,033% ergab. Die nach beiden Verfahren gefundenen Werte dürften genau genug übereinstimmen, nur ist nach dem geschilderten Verfahren die Bestimmung in $\frac{1}{4}$ der Zeit möglich.

Zusammenfassung.

Zur Bestimmung des Arsens im Glase wird empfohlen, das Arsen in bekannter Weise als Arsenwasserstoff zu verflüchtigen und diesen zu ermitteln.

Sehr kleine Mengen, etwa bis zu 0,025 mg aufwärts, werden kolorimetrisch mit Quecksilberchlorid-Papier erfaßt, während für Mengen zwischen 0,025 und 10 mg die maßanalytische bzw. gravimetrische Bestimmung des durch Arsenwasserstoff in Quecksilberchlorid-Lösung entstehenden Reaktionsproduktes brauchbar ist.

(10 005)

DK 535.375 : 666.265(045)

Zur Frage der Struktur phosphoreszierender Gläser.

Von Dr. Alfons Schloemer, Aachen.

(Eingegangen 19. Oktober 1935.)

Im vergangenen Jahre erschien in Jena eine Arbeit von D. Dobischek¹⁾ über lumineszierende Gläser, in der u. a. auch eine Bemerkung über die Phosphoreszenz der untersuchten Gläser enthalten ist, die einer Nachprüfung wert erschien, wenn diese (aus zeitlichen

¹⁾ Dietrich Dobischek: „Darstellung und Eigenschaften lumineszenzfähiger Gläser, unter besonderer Berücksichtigung von Zinksilikat-Phosphoren“. Dissert. Univ. Berlin, gedruckt zu Jena 1934. (Ref. Glastechn. Ber., 13 (1935), H. 10, S. 370.)

Gründen) leider auch nur sehr oberflächlich sein konnte.

Die in der oben zitierten Dissertation benutzten Gläser

1. ein Kalziumfluorid-Borsäure-Glas,
2. ein Borat-Glas,
3. ein boraxhaltiges Kali-Kalk-Glas,
4. ein Kali-Glas,
5. ein Natron-Glas,
6. ein Zinksilikat-Glas