

sauren möglichst konzentrierten wässrigen Eisenchloridlösung behandelt. Nach erfolgter Einwirkung im Sinne der Gleichung:  $\text{Fe} + 2\text{FeCl}_3 = 3\text{FeCl}_2$ , wobei das Eisen in Lösung geht, ohne daß Verlust an Arsenwasserstoff zu befürchten ist, fügt man 150 ccm rauchender Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 hinzu. Es wird nun zunächst mit kleiner Flamme bei angeschlossenem Kühler so lange erwärmt, bis die Späne vollständig gelöst sind. Sodann werden 100 ccm der so erhaltenen Lösung schnell in eine Vorlage überdestilliert, die verdünnte Salzsäure enthält, und das Destillat mit Schwefelwasserstoff gefällt. Vorsichtshalber kann man die Destillation auf Zusatz weiterer 50 ccm

konzentrierter Salzsäure wiederholen. Jedoch ließ sich bei den hier untersuchten Proben aus 50 ccm des so erhaltenen zweiten Destillats keine Nachfällung mehr erhalten.

Nach Verdrängung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes durch Kohlensäure wird das Schwefelarsen über Asbest filtriert, mit Salzsäure ausgewaschen und mit zweiprozentigem Ammoniak in eine Schale gelöst. Die Lösung wird vorsichtig mit konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,4) oxydiert, die gebildete Arsensäure in der üblichen Weise mit Magnesium-Ammoniumchlorid gefällt und als Magnesiumpyroarseniat bestimmt.

Folgende Zahlen wurden erhalten:

Tabelle 1. Arsengehalt in Stahlproben.

Bezeichnung der Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
% Arsen	0,019	0,013	0,019	0,020	0,018	0,013	0,013	0,011	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02

Die untersuchten Proben wiesen demnach sämtlich Arsen auf. Der Gehalt an dieser Verunreinigung schwankte zwischen 0,01 und 0,03 % und betrug im Mittel 0,02 %.

Um festzustellen, ob die Ergebnisse der Phosphorbestimmung mittels Ammoniummolybdats in diesen Stählen durch etwaige Mitfällung von Arsen beeinflusst werden könnten, wurde in den Proben 9 bis 13 der Phosphorgehalt einmal in dem ursprünglichen Material, andererseits nach vorheriger Entfernung des Arsens nach dem nachstehend angegebenen Verfahren ermittelt. 5 g Stahl werden in Salpetersäure oxydierend gelöst, die Lösung zur Trockne eingedampft und die Nitrate durch Glühen zerstört. Da das Eisen für die Arsenbestimmung als Oxydul vorhanden sein muß, wird der mit Salzsäure aufgenommene Rückstand, der das Eisen als Chlorid enthält, zunächst reduziert. Zu diesem Zweck erwärmt man die Lösung auf etwa 40°, trägt ungefähr 0,1 g Jodkalium ein und entfernt das ausgeschiedene Jod mittels schwefliger Säure.

In die so erhaltene Eisenchloridlösung wird Schwefelwasserstoff zur Abscheidung des Arsens eingeleitet. Die gefällten Sulfide werden abfiltriert, das Filtrat zur Trockne verdampft, aufgenommen und von neuem oxydiert. In dieser Lösung wird die Fällung der Phosphorsäure in folgender Weise durchgeführt: man versetzt zunächst mit der Molybdatlösung, fügt nach etwa einer halben Stunde die entsprechende Menge festes Ammoniumnitrat hinzu und läßt nach gutem Umrühren 24 Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit wird abfiltriert, die Hauptmenge des Niederschlages in einen größeren gewogenen Porzellantiegel abgespritzt und der Rest mittels

Ammoniaks vom Filter in einen kleinen nicht gewogenen Tiegel gelöst. Sodann wird die Hauptmenge des Ammoniaks durch Verdampfen entfernt, bis die Flüssigkeit nicht mehr danach riecht. Hierbei ist darauf zu achten, daß noch nicht Abscheidung von Ammoniummolybdat eintritt, welches sich nachher nur schwer wieder löst. Man säuert sodann mit einigen Tropfen Salpetersäure an und vereinigt das ausgeschiedene phosphormolybdänsaure Ammon mit der inzwischen eingedampften Hauptmenge des Niederschlages in dem gewogenen Tiegel. Nach dem Vertreiben der Ammonsalze auf dem Finkenturme wird das Erhitzen des Niederschlages bis zur eben beginnenden Blaufärbung fortgesetzt. Wegen der stark wasseranziehenden Eigenschaften der Verbindung muß die Wägung im bedeckten Tiegel erfolgen. Die unmittelbare Auflösung des gesamten Niederschlages vom Filter mittels Ammoniaks würde unter Umständen kleine Fehler bedingen, da die durch Salpetersäure aus der Ammoniaklösung wieder ausgeschiedene Fällung in ihrer Zusammensetzung von der ursprünglichen Verbindung etwas abweichen kann.

Nach diesem Verfahren wurden in den Stahlproben 9 bis 13 die Phosphorbestimmungen einmal im ursprünglichen Material, andererseits nach vorheriger Abscheidung des Arsens durchgeführt. Die erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt. Die in der letzten Reihe mitgeteilten Zahlen für den in Prozenten des vorhandenen Gesamtarsens ausgedrückten gefällten Anteil des Arsens sind unter der sehr wahrscheinlichen Annahme berechnet, daß das Arsen als arsenmolybdänsaures Ammonium in dem Niederschlag enthalten ist.