

Förslag till metod för kvantitativ bestämning af små arsenikmängder : [Jämt...

Mörner, Carl Thore,

46 L a Br.

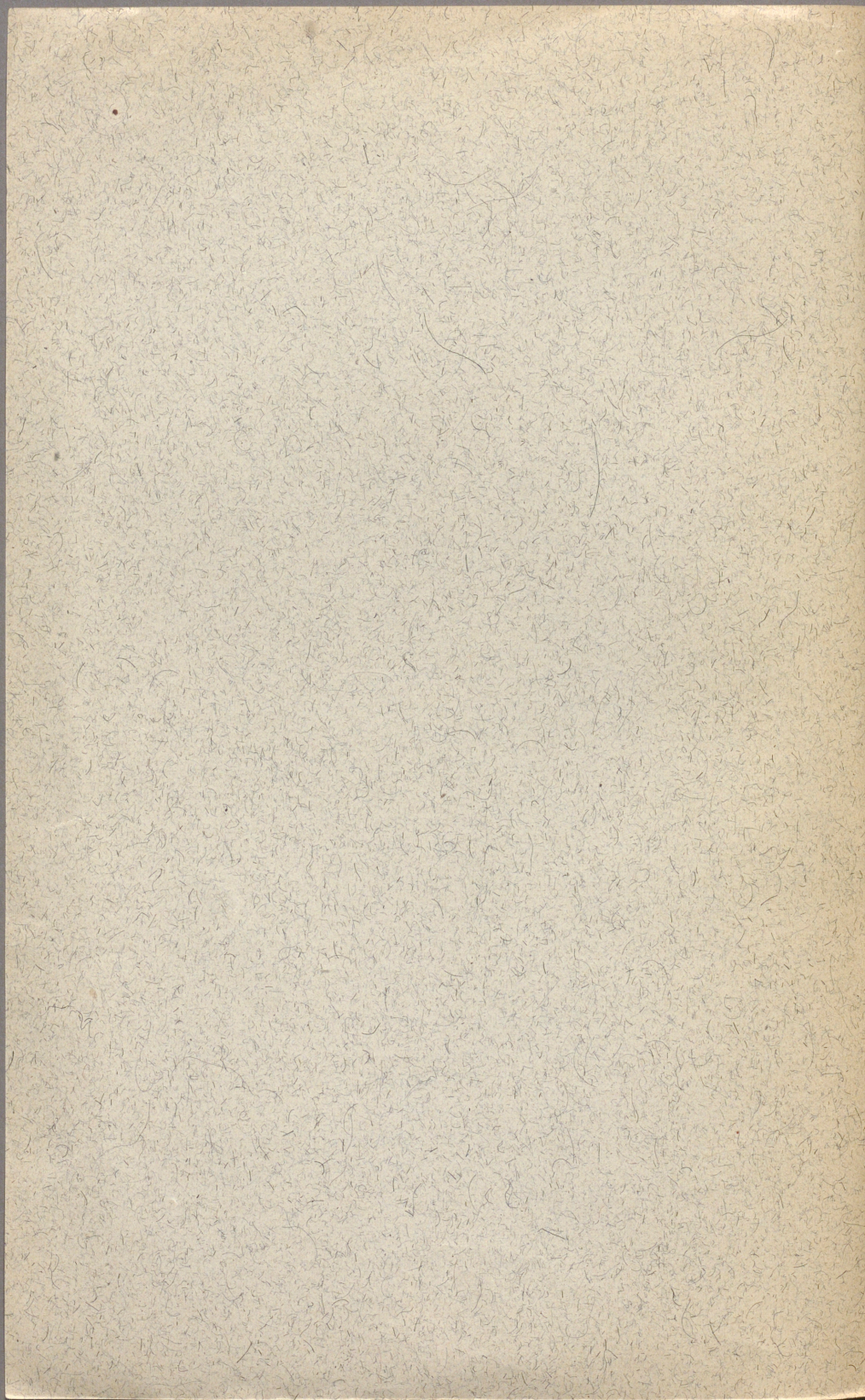


National Library
of Sweden

MORNER, B. J.

Med.
Farm
Co.

1901



Förslag till metod för kvantitativ bestämning af små arsenikmängder.

Af

CARL TH. MÖRNER.

Den absoluta kemiska renheten är ett begrepp, som åter och åter fått ge vika för analysmetodernas fullkomnande. För hvarje år, som gått till ända, har den på hygienens område arbetande kemisten erhållit nya bevis för det förhållandet, att de olika giftämnen — i motsats till, hvad man tidigare tänkt sig — förekomma vidt spridda i naturen, och att man därför ej med fog kan uppställa en absolut gräns mellan gift*fritt* och gift*haltigt* föremål, utan måste åtnöja sig med en relativ, d. v. s. en i praktiskt hänseende lämplig gräns. Om det resultatlösa i att vid handelsvarors (tapeters, tygers etc.) pröfning t. ex. på arsenik söka afgöra, huruvida materialet är i strängare kemisk bemärkelse *fritt* från detta ämne, därom råder numera blott en mening. Tvärtom, ämnet arsenik må faktiskt förefinnas och kvalitativt kunna påvisas, blott mängden däraf ej öfverskrider en viss gräns. Det blir med andra ord undersökarens uppgift att söka på en eller annan väg utforska den befintliga arsenikmängdens *storlek* för att sedan — med stöd af gällande författningars fordringar — uttala sig därom, huruvida det föreliggande materialet må anses »tillåtet» eller »förbjudet» i allmän handel.

Frågan om, *hvarrest* gränsen mellan dessa båda kategorier rätteligen är att draga, torde väl, såsom i viss mån liggande utom räckhåll för vetenskaplig forskning, aldrig blifva fullt exakt



besvarad, hvarför svaret därpå städse kommer att i mer eller mindre grad bära karakter af en kompromiss mellan å *ena* sidan hygienens fordringar, å *andra* sidan industriens, handelns och dylika intressen. Kändt är också, att olika länders f. n. gällande förordningar hafva att framvisa högst väsentliga skiljaktigheter med afseende på denna frågas behandling.

Men äfven vid arbete under inflytandet af förordningar, hvilka tillåta en gränskvantitet vida mera afsevärd, än den f. n. i Sverige tolererade, komma af olika praktiska skäl de arsenikmängder, med hvilka kemisten har att röra sig inom åsyftade undersökningsområde, vanligen att framstå som ur kvantitativt-analytisk synpunkt helt *minimala* (någon bråkdel af en *enda milligram*). Ett användande af de kända för andra ändamål (mineralanalys etc.) utarbetade arsenikbestämningsmetoderna förbjuder sig af sig sjelft, i det att så obetydliga kvantiteter komme att drunkna inom metodens egen fellatitud. Uppgiften fordrar med nödvändighet för sin lösning alldeles speciela arbetssätt.

Att ingå på de olikartade, föreslagna eller faktiskt brukade metoderna ligger utom ramen af denna uppsats. För så vitt de äro af mig kända, bära de emellertid samtliga empirismens pregel, såsom baserande sig på en kvalitativ reaktions känslighetsgräns, en »spegels» utseende, en färgnings styrka o. d. Ur teoretisk synpunkt mest tilltalande äro väl de af jämförande kolorimetrisk art (t. ex. ATTERBERG'S¹), men fränsedt den hvarje dylik metod vidlådande olägenheten af subjektivitetens stora inflytande, ställer sig förhållandet mer än vanligt ogynnsamt beträffande arseniken, hvars färgade föreningar uppträda som fasta fällningar och sålunda ej kunna observeras i homogen *lösning*. Utsikten till att med en i mera egentlig bemärkelse kvantitativ bestämningmetod komma dessa minimala arsenikmängder in på lifvet förefaller ej stor. *Viktsanalys* måste ju först som sist lämnas ur räkningen, men äfven angående möjligheten till *titreringsanalys* har, enligt hvad mig är bekant, det yttrandet blifvit fäldt (med hänsyftning på tapetpröfning) af en på sin tid inom arsenikpröfningens arbetsfält idogt verksam kemist: »men då får man väl ta' till en hel vägg.»

1) Svensk Kemisk Tidskrift, 1900, sid. 79.



Emellertid är jag nu i tillfälle att som resultat af ihållande, däråt egnadt arbete framlägga förslag till en verklig titreringsmetod, hittills närmast utarbetad för arsenikkvantiteter, som icke öfverstiga 0,5 mgm.

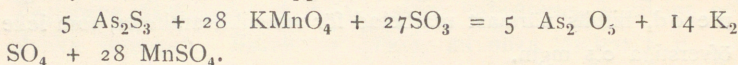
Efter att hafva konstaterat riktigheten af tidigare uppgifter om tiacetsyrans förmåga att under lämpliga betingelser snabbt och säkert öfverföra arsenik, vare sig ämnet föreligger i form af -syrlighet (As_2O_3) eller -syra (As_2O_5), i trisulfid (As_2S_3) öfvergick jag till sökande efter medel för sålunda utfäld arseniktrisulfids kvantitativa bestämning.

Det erforderliga reagenset anträffades i kameleon (kaliumpermanganat, KMnO_4). Af förberedande försök framgick, att arseniktrisulfid inbrakt direkt i *sur* kameleonlösning, t. o. m. om uppvärmning företages, endast ofullständigt oxideras, att den däremot uti *alkalisk* vätska vid beröring med kameleon (i öfverskott) redan vid rumsvärme fullständigt och momentant oxideras till arseniksyra (As_2O_5) och svavel-syra (SO_3), hvilka oxidationsprodukter, om reaktionsblandningen sedermera surgöres, värmes och behandlas med oxalsyre-öfverskott, likväl kvarstå *oförändrade* och sålunda icke ytterligare taga syre (= kameleon) i anspråk. Vid sammanbringandet af en alkalisk As_2S_3 -lösning med kameleonlösning (i öfverskott) sker, under ögonblickligen inträdande färgförändring, destruktion af kameleon, belöpande sig till 9 mol. pr 1 mol. As_2S_3 . Men af de $2,5 \times 9 (= 22,5)$ at. O, som 9 mol. KMnO_4 , som bekant, förmå afgifva i *sur* vätska, åtgå endast 14 till nämnda oxidation af 1 mol. As_2S_3 ,¹⁾ medan öfriga 8,5 at. O, magasinerade i form af mangansuperoxidhydrat eller närastående förening, efter reaktionsblandningens värmning under tillsats af oxalsyra i öfverskott göra sig aktivt gällande gentemot detta reagens.

Enär 1 mol. KMnO_4 i sur vätska afger 2,5 at. O, och då till oxidation af 1 mol. As_2S_3 , enligt i nedanstående not angifna ekvation, åtgå 14 at. O, så tager reaktionen i anspråk $14/2,5$, d. v. s. 5,6 mol. KMnO_4 . Samma värde för kame-

1) $\text{As}_2\text{S}_3 + 14\text{O} = \text{As}_2\text{O}_5 + 3\text{SO}_3$.

leonförbrukningen ($^{28/5} = 5,6$ mol. pr 1 mol. As_2S_3) framgår ur följande summariskt uppställda reaktionsschema:



Då alltså på 1 at. As ($75,0$) komma $2,8$ mol. KMnO_4 ($439,6$), förbruka:

0,0536 mgm As (i form af As_2S_3) 1,0 c.c. $N/100$ KMnO_4 -lösning,

0,50 » » » 9,4 » »

0,25 » » » 4,7 » » o. s. v.

Tack vare den omständigheten, att arseniktrisulfidens båda element hvar för sig förbruka syre i riklig mängd, och därigenom den behöfliga volymen kameleonlösning, vid användning af $N/100$ lösning, är relativt afsevärd, blir det en möjlighet att på basis af nämnda reaktionsförlopp anordna en *kvantitativ (titrerings-) metod*.

Titreringsens förlopp är, i allmänna drag angifvet, följande.

Den alkaliska¹⁾ As_2S_3 -lösningen får nedrinna i en liten med 25 c.c. $N/100$ KMnO_4 -lösning beskickad kolf. Efter omblandning af innehållet medelst en enkel omsvängning och tillsats af 5 c.c. SO_3 (5⁰/o:tig) uppvärms till kokning. Så snart denna inträdt, tillsättes den kvantitet c:a $N/100$ oxalsyrelösning, som särskild kontrolltitrering angifvit såsom erforderlig.²⁾ Därefter följa upp-

1) Till lösningsmedel för As_2S_3 tjenar 0,5 ig kalilut (ammoniak kan *icke* användas, jämför sid. 560!).

2) I och för kontrolltitrering försätts 25 c.c. af $N/100$ KMnO_4 -lösningen med samma kvantitet 0,5 ig kalilut, som användts till As_2S_3 s upplösning, samt med 5 c.c. af den 5⁰/o:iga svafvelsyran. Blandningen värms till uppkokning, försättes med oxalsyrelösningen i något öfverskott, så att blandningen vid ytterligare uppvärmning blir färglös. När detta skett, företages återtitrering med $N/100$ KMnO_4 .

Genom denna *kontrolltitrering* vinnes upplysning om, huru mycket af oxalsyrelösningen skall vid *hufvudtitreringen* tillsättas, för att jämt 25 c.c. $N/100$ KMnO_4 -lösning skola af oxalsyran samt af i kaliluten eller svafvelsyran möjligen närvarande spår af reducerande ämnen reduceras. Ett ex. må anföras.

Af oxalsyrelösningen tillsattes 25,5 c.c., hvilket vid uppvärmning medförde färglös vätska. Till återtitrering åtgingo 0,3 c.c. $N/100$ KMnO_4 -lösning. Alltså:

25,0 + 0,3 c.c. $N/100$ KMnO_4 -lösning = 25,5 c.c. oxalsyrelösning

och 25,0 » » » = 25,2 » »

Vid hufvudtitreringen skall alltså i detta fall tillsättas 25,2 c.c. af oxalsyrelösningen.

värming till vätskans affärgning samt sluttitrering med $\frac{N}{100}$ KMnO_4 . Det vid sluttitreringen åtgångna antalet c.c. $\frac{N}{100}$ KMnO_4 -lösning¹⁾ multipliceras med faktorn 0,0536²⁾ hvarigenom arsenikmängden erhålles uttryckt i milligram.

För att vid det här angifna förfarandets närmare pröfning att börja med utesluta inflytandet af för titreringsmetoden såsom sådan främmande faktorer, anställdes först försök med för hvarje särskild serie gemensam alkalisk As_2S_3 -lösning, som omedelbart efter beredningen införts i byrett och ur denna fick nedflyta direkt i den med $\frac{N}{100}$ KMnO_4 beskickade kolfven. Af ett stort antal sådana bestämningar framgick, att KMnO_4 -förbrukningen ej blott utföll nöjaktigt *proportionel* vid arbete med inom gränserna 0,00 — 0,50 mgm högeligen växlande arsenikmängder, utan äfven vid användning af As_2S_3 -lösning med känd halt stod i så god öfverensstämmelse med den teoretiskt beräknade, att den enligt ofvan angifna grunder omräknad på As gaf *absoluta* värden, som i intet fall afveko från de faktiska med mer än 0,02 mgm. Några enstaka exempel må anföras.

Som undersökningsmaterial tjänstgjorde lösningar af en mot 5,0 mgm As svarande kvantitet As_2S_3 uti 0,5:ig kalilut. För hvarje serie bereddtes en ny sådan lösning.

Ser. 1. Alkaliska lösningens volym: 50 c.c. (5 c.c. = 0,50 mgm As).

Alkal. As_2S_3 - lösn. c.c.	Faktisk As-mängd mgm	KMnO_4 -förbr. c.c. $\frac{N}{100}$	Funnen As-mängd mgm	Differens mgm
5,0	0,50	9,4	0,50	± 0,00
5,0	0,50	9,4	0,50	± 0,00
4,0 ³⁾	0,40	7,5	0,40	± 0,00

1) Beträffande eventuellt korrektionsafdrag å 0,3 c.c. jämför sid. 566.

2) $2 \times 536 = 1072.$ | $6 \times 536 = 3216.$

3 \times » = 1608. | 7 \times » = 3752.

4 \times » = 2144. | 8 \times » = 4288.

5 \times » = 2680. | 9 \times » = 4824.

3) Uti detta och följande profver tillfogades så mycket 0,5⁰/:ig kalilut, som var nödvändigt för att volymen af alkalisk vätska i samtliga profven skulle utgöra 5 c.c. (t. ex. i 3:dje profvet 1,0 c.c. o. s. v.).

Alkal. As ₂ S ₃ - lösn. c.c.	Faktisk As-mängd mgm	KMnO ₄ -förbr. c.c. N/100	Funnen As-mängd mgm	Differens mgm
3,5	0,85	6,7	0,36	+ 0,01
2,5	0,25	4,9	0,26	+ 0,01
2,5	0,25	5,0	0,27	+ 0,02
1,5	0,15	3,0	0,16	+ 0,01
1,0	0,10	2,0	0,11	+ 0,01
1,0	0,10	2,0	0,11	+ 0,01

Ser. 2. Alkaliska lösningens volym: 100 c.c. (10 c.c. = 0,50 mgm As).

Alkal. As ₂ S ₃ - lösn. c.c.	Faktisk As-mängd mgm	KMnO ₄ -förbr. c.c. N/100	Funnen As-mängd mgm	Differens mgm
10,0	0,50	9,4	0,50	± 0,00
10,0	0,50	9,4	0,50	± 0,00
8,0 ¹⁾	0,40	7,7	0,41	+ 0,01
7,0	0,35	7,0	0,37	+ 0,02
5,0	0,25	4,9	0,26	+ 0,01
3,0	0,15	3,1	0,17	+ 0,02
2,0	0,10	2,1	0,11	+ 0,01
1,0	0,05	1,0	0,05	± 0,00

Ser. 3. Alkaliska lösningens volym: 100 c.c. (10 c.c. = 0,50 mgm As).

Alkal. As ₂ S ₃ - lösn. c.c.	Faktisk As-mängd mgm	KMnO ₄ -förbr. c.c. N/100	Funnen As-mängd mgm	Differens mgm
5,0	0,25	4,5	0,24	— 0,01
5,0	0,25	4,5	0,24	— 0,01
4,9 ¹⁾	0,20	3,6	0,19	— 0,01
3,0	0,15	2,9	0,15	± 0,00
2,0	0,10	1,9	0,10	± 0,00
1,5	0,075	1,6	0,09	+ 0,01
1,0	0,05	1,0	0,05	± 0,00
0,5	0,025	0,6	0,03	± 0,00

Med hänsyn till eventuellt inflytande af *variation i de särskilda detaljerna* underkastades denna titreringsmetod vidare kontroll.

1) 0,5:ig kalilut tillsattes i detta och följande profven, så att volymen af alkalisk vätska uppgick till 10 c.c.

Det antagandet låg nära, att alkalisk As_2S_3 -lösning skulle i beröring med luften begärligt upptaga syre och sålunda hastigt förlora i anseende till inverkan på KMnO_4 , en omständighet, som kunde minska metodens brukbarhet eller åtminstone nödvändiggöra vissa försiktighetsmått. Utgången af bl. a. följande försöksserie undanröjde emellertid denna farhåga.¹⁾

Af en alkalisk As_2S_3 -lösning (motsvarande approx. 0,50 mgm As i 10 c.c.) afmättes portioner à 5 c.c. uti 6 stycken kolfvar, i hvilka lösningen sedan fick stå under olika tid, innan KMnO_4 -tillsats, surgörning och titrering företogs.

KMnO_4 -tillsats efter minuter	KMnO_4 -förbr. c.c. N/100	Funnen As-mängd mgm
0	4,6	0,25
5	4,4	0,23
10	4,4	0,23
15	4,3	0,23
20	4,3	0,23
30	4,4	0,23

Variation af kalilutens styrka inom vida gränser visade sig vara utan inverkan på kameleonförbrukningen. Af en med 1⁰/0:ig kalilut beredd As_2S_3 -lösning (5 c.c. = approx. 0,50 mgm As) afmättes i hvarje prof 2,5 c.c., hvarefter tillblandades samma vol. dest. vatten resp. kalilut af växlande koncentration.

Tillsatt vätskas art	Alkaliska blandningens KOH-halt %	KMnO_4 -förbr. c.c. N/100	Funnen As-mängd mgm
Dest. vatten	0,5	4,8	0,26
Kalilut (1 ⁰ /0:ig) . .	1,0	4,9	0,26
» (2,5:ig)	1,75	4,6	0,25
» (4,5:ig)	2,75	4,7	0,25

Med samma alkaliska As_2S_3 -lösning, som ingick i försöksserien öfverst å denna sida, anställdes försök, hvilka ådagalade, att KMnO_4 -förbrukningens storlek är inom rimliga gränser *oafhångig* af

1) Därmed är icke uttaladt, att en alkalisk As_2S_3 -lösning eger obegränsad hållbarhet. Att dess oxidation i luften går mycket långsamt för sig, utvisade bl. a. ett under längre tid utsträckt försök. För lösning, som vid omedelbar pröfning förbrukade (pr 10 c.c.) 8,6 c.c. N/100 KMnO_4 -lösning och efter 1³/₄ timme 8,3 c.c., var förbrukningen efter 24 timmar ännu 7,9 c.c.

den tid, hvarunder As_2S_3 och $KMnO_4$ äro i beröring med hvarandra inom den alkaliska vätskan (d. v. s. den tid, som förflyter mellan den alkaliska As_2S_3 -lösningens blandning med $KMnO_4$ -lösningen och denna reaktionsblandnings försättande med svafvelsyra.¹⁾

1) Detta gäller endast för med fixt alkali beredda lösningar. En ammoniakalisk As_2S_3 -lösningens förhållande till $KMnO_4$ utgör ett kapitel för sig.

Då det a priori kunde synas vara *likgiltigt*, om *ammoniak* eller *fixt alkali* komme till användning, råkade jag vid början af mitt arbete att välja NH_3 , som vid analytisk behandling af As_2S_3 allmänt begagnas som lösningsmedel. Detta grepp blef mig för lång tid en black om foten, d. v. s. ända tills dess jag långt senare vid anställt kontrollerande försök med *kalilut* fann, att de vid bearbetning af en och samma As-quantitet erhållna värdena för $KMnO_4$ -förbrukning gestaltade sig väsentligt olika i de båda fallen. Ett närmare studium angaf som orsak *inflytandet* af den tid, hvarunder As_2S_3 blef i tillfälle att jemte $KMnO_4$ befinna sig i NH_3 -isk vätska. Så erhöles t. ex. vid titrering af en och samma NH_3 -iska As_2S_3 -lösning följande värden för förbrukad $N/100$ $KMnO_4$ -lösning.

Vid surgörning	0 min. (efter $KMnO_4$ -tillsats)	4,6 c.c.
»	5 »	5,9 »
»	10 »	6,7 »
»	15 »	7,0 »
»	20 »	7,4 »
»	30 »	8,1 »

Kontrollprof med motsvarande mängd NH_3 enbart (*utan* As_2S_3 :s närvaro) föredede efter samma tidsförlopp (upp till 30 min.) *ingen* som helst $KMnO_4$ -förbrukning.

Obekantskapen med detta förhållande *kunde* af lätt insedda skäl hafva medfört de mest barocka titreringsvärden. Att jag det oaktadt — men endast genom användande af en empiriskt funnen korrektion (för As-mängder å 0,25—0,50 mgm: ett korrektionsafdrag å 1,5 c.c. $N/100$ $KMnO_4$ — lyckats ditintills erhålla jämförelsevis goda resultat, berodde helt och hållet på den omständigheten, att profvens surgörning *händelsevis* kommit att utföras efter ungefär samma tid (omkring 5 min. efter $KMnO_4$ -tillsats).

Arten af den kemiska reaktion, som möjliggör nämnda successivt förlöpande och den för As_2S_3 :s oxidering till As_2O_5 resp. SO_3 erforderliga vida öfverstigande $KMnO_4$ -förbrukningen, har jag icke närmare utforskat.

Med öfvergången från NH_3 till kalilut som lösningsmedel för As_2S_3 blef titreringsförfarandet, såsom det ditintills gestaltat sig, i ett slag befriadt från sin empirism.

SO ₃ -tillsats efter minuter	KMnO ₄ -förbr. c.c. ^N /100	Funnen As-mängd mgm
0	4,5	0,24
5	4,4	0,23
10	4,4	0,23
15	4,5	0,24
20	4,4	0,23
30	4,3	0,23

Ej heller har något KMnO₄-förbrukningens beroende af den tid, som förflyter mellan SO₃-tillsatsen och sjelfva titreringen försports: vare sig titreringen företagits omedelbart eller först efter någon timme, hafva med teorien korresponderande värden framgått. En konsekvens häraf är den, att man icke för hvarje särskildt prof behöfver låta reaktionsblandningens iordningsställande omedelbart följas af titrering, utan att man kan i ett sammanhang *göra i ordning* ett större antal *reaktionsblandningar* (t. ex. 10—12 st.) och sedermera koncentrera sig på dessas *titrering*. För uppnående af As₂S₃'s fullständiga oxidering, hvarmed sammanhänger erhållandet af de ur ofvan angifna reaktionsschema beräknade värdena för KMnO₄-förbrukningen, är det en nödvändig betingelse, att den för alkaliska lösningens upptagande afsedda mängden ^N/100 KMnO₄-lösning¹⁾ icke underskrider ett visst minimum af »öfverskott». Under det att t. ex. 15 c.c. ^N/100 KMnO₄ äro tillfyllest, då det gäller As-mängder uppåt 0,30 mgm, utfalla, vid användning af samma KMnO₄-tillsats, de funna värdena något för lågt, om den faktiska As-kvantiteten närmar sig 0,50 mgm. En KMnO₄-mängd af 25 c.c. ^N/100-lösning däremot är fullt tillräcklig för alla As-kvantiteter upp till 0,50 mgm (och något däröfver) och har därför härofvan vid metodens beskrivande angifvits. Ett minimum af KMnO₄-öfverskott är, som sagdt, oundgängligt, men ett öfverskridande af detta i aldrig så extrem grad är utan inflytande på KMnO₄-förbrukningens storlek.

Reaktionsblandningens iordningsställande, likasom sjelfva titreringen, tager *ringa tid* i anspråk. *Slutpunkten* är synnerligen skarpt markerad: 1—2 droppar af titervätskan faller utslaget,

1) Bör utgöra minst 2 gånger den mängd, som faktiskt »förbrukas» vid As₂S₃'s oxidation.

hvidan metoden lämnar tänkbart minsta tribut åt undersökarens *subjektiva* uppfattning. Uti en noggrannt beredd $N/10$ $KMnO_4$ -lösning har man en, vid ordentlig förvaring (i mörk flaska och å ej allt för varmt ställe), året igenom hållbar stamlösning, genom hvars spädning man, snart sagdt, i en handvändning förskaffar sig den erforderliga titervätskan, $N/100$ - $KMnO_4$ -lösning, som för öfrigt äfven den, förutsatt lämplig förvaring, håller sig praktiskt taget oförändrad under en eller annan månad. $N/100$ lösningen af oxalsyra är däremot, som bekant, af mera förgänglig natur, så att den vecka för vecka märkbart aftager i styrka. Detta nödvändiggör ofvan nämnda kontrolltitrering, en åtgärd, som i alla fall är utförd inom loppet af 5 minuter, och hvars resultat, en gång erhållet, kommer alla de under samma eller närmast följande dagarna (med samma reagensvätskor — $KMnO_4$ -, oxalysyre-, KOH - och SO_3 -lösningar) utförda bestämningarna till godo. Med enkelhet i utförandet och en afsevärd *precision* (felet belöpande sig på en eller par $1/100$ mgm) förenar denna metod fördelen af att ega *generel giltighet* för hvarje As-kvantitet upp till $0,50$ mgm¹⁾ — såvida nämligen denna föreligger i form af trisulfid och fri från annan i $0,5^0/0$:ig kalilut vid vanlig temperatur löslig, $KMnO_4$ reducerande substans.

Vid sträfvandet att göra här afhandlade kvantitativa As-bestämningametod tillgänglig äfven för *praktiskt* bruk blef närmaste uppgiften alltså att se till, huru nämnda kardinalvillkor skulle kunna tillgodoses under de mera komplicerade förhållanden, som möta vid pröfning af handelsvaror af olika slag.

Genom tillämpning af det i As-pröfningens metodik ett stort framsteg betecknande SCHNEIDER'ska förfarandet (materialprofvets destillation med konc. saltsyra) uppnås visserligen den högst väsentliga fördelen, att den i provvet ingående As-mängden²⁾ kon-

1) Förberedande försök hafva gifvit vid handen, att förfarandet låter sig utarbetas äfven för *större* As-mängder.

2) Eller, enligt hvad jag har anledning antaga, åtminstone *hufvud-*parten af samma mängd.

centreras på en helt ringa massa, men *vare* sig man använder det i »Förnyad instruktion för de med understöd af statsmedel inrättade kemiska stationer för jordbrukets och näringarnas behof, utfärdad af K. Landtbruksstyrelsen ^{7/6} 1900» föreskrifna tillvägagåendet (destillationsångornas uppfångande i utsp. HNO_3 och blandningens afdunstning till torrhet), *eller* det af landets handelskemister ofta anlitade, uti »Kemiska Notiser» (årg. 1888) beskrifna (destillationsångornas inledande i dest. vatten, lösningens fällande med H_2S , fällningens fränfiltrering och upplösande i NH_3 , den ammoniakaliska lösningens afdunstning till torrhet), så förefinnes regelbundet organisk substans uti den så erhållna återstoden. Försök att *direkt* tiacetylsyrebehandla densamma lämnade en trisulfidfällning, i mer eller mindre grad förorenad med genom tvättning icke eliminerbar, KMnO_4 reducerande substans, hvilket i sin tur, vid efterföljande försök till titrering, ledde till oregelbundna analysvärden. Denna oart måste i första hand bortarbetas, och jag har därvid slagit in på en om homöopaternas kända: »similia similibus» erinrande väg. Till förstörande af eventuelt närvarande, den efterföljande titreringen besvärande ämnen, behandlas afdunstningsresten — före As_2S_3 -utfällningen medelst tiacetylsyra — på ett energiskt sätt med KMnO_4 (*öfverskott* därpå, hvilket får verka i värme under såväl *alkalisk*, som *sur* reaktion). I ett sammanhang följer härmed uppgift om afdunstningsrestens¹⁾ vidare behandling.

I. Afdunstningsrestens oxidering etc.

- a) Porlinsaskålen, å hvars botten den lilla afdunstningsresten befinner sig, placeras å vattenbad, hvarefter successive *tillsätts*:
- | | | |
|--|----------|---------------------------|
| 2 c.c. kalilut (0,5 ⁰ /0:ig) | värmning | någon enda minut. |
| 2 » KMnO_4 (5 ⁰ /0:ig) | » | c:a 3 minuter. |
| 2 » SO_3 (5 ⁰ /0:ig) . . . | » | » 3 » |
| 1 » <i>vinsyra</i> (20 ⁰ /0:ig) | » | till vätskans affärgning. |
- b) Innehållet *filtreras* genom litet filtrum ned i annan ren porlinsaskål. Spolning af förra skålen med 2 c.c. dest. vatten, som därefter får löpa genom filtrum.

1) Ett flertal, t. ex. 10—12 st., kan samtidigt tagas i arbete.

II. Tiacetsyrebehandling.

Skålen flyttas åter på vattenbad; efter någon enda minut tillsats af:

1 c.c. tiacetsyra (5⁰/0:ig) . . . värmning c:a 3 minuter (eventuellt närvarande As utfaller i form af As₂S₃), hvarefter skålen ställes att svalna under c:a 5 minuter.^{1) 2)}

III. Fällningens vidare behandling.

a) Fällningen *bringas på* litet *filtrum*, hvarvid skålen efterspolas med behöflig mängd SO₃ (0,5⁰/0:ig).

b) *Twättas* jemte *filtrum* med:

5 × 2 c.c. SO₃ (0,5⁰/0:ig) samt därefter

3 × 2 » dest. vatten.²⁾

c) Under trattpipen ställes kolf, beskickad med ^N/100 KMnO₄, och *filtrum* öfvergjutes med:

3 × 2 c.c. kalilut (0,5⁰/0:ig),

hvarvid den *alkaliska lösningen* får direkt neddroppa i KMnO₄-lösningen.

Härefter förfares så, som å sid. 556 beskrifvits, med tillägg däraf, att från den funna KMnO₄-förbrukningen (uttryckt i c.c.) göres ett afdrag af 0,3 c.c. (ang. denna korrektion se sid. 566!).

Till nu anförda schema må fogas några kommentarier.

I a) Efter hvarje reagenstillsats blandas innehållet genom någon gångs omsvängning.

Den svartbruna fällning (af MnO₂-hydrat eller dylikt), som utfaller under KMnO₄-behandlingen, löser sig åter snabbt under vinsyrans³⁾ inverkan, så att färglös, vattenklar vätska återstår. Skulle emellertid i något undantagsfall⁴⁾, d. v. s. vid ovanligt stor mängd organisk sub-

1) Hvilken tid lämpligen användes till iordningsställande af *filtrum*.

2) Faller det sig olägligt att omedelbart fortsätta behandlingen, kan man å detta stadium göra afbrott, ja t. o. m. först nästa dag upptaga arbetet; skålen resp. tratten öfvertäckes i så fall med urglas.

3) Som *reduktionsmedel* hafva pröfvats bl. a. oxalsyra, mjölksyra, natriumsulfit och tiacetsyra, men intet har visat sig så i alla afseenden fördelaktigt som vinsyra.

4) Har vid metodens pröfning å handelsvaror mött mig *en* gång (jute-matta med 11,3 gms vikt pr 100 □cm.).

stans, under värmningen KMnO_4 's violetta färg försvinna eller blifva helt svag, tillfogas ytterligare en eller annan c.c. af KMnO_4 -lösningen (och vid SO_3 -tillsatsen lika mycket *extra* af detta reagens).

Vinsyrelösningen förvaras tillsammans med några droppar kloroform, hvarigenom eljest uppträdande, besvär- lig svampbildning utestänges.

- b) Denna filtrering (lämpligen genom 4-cm.s filtrum har, ehuru i det stora flertalet fall säkerligen öfverflödig, ta- gits med som ett led i metoden, enär den i vissa fall är nödvändig. Någon gång kvarstår nämligen efter vin- syrebehandlingen en vax- eller paraffinliknande substans, som lägger sig som en hinna öfver vätskan, vid tiacet- syrebehandlingen förorenar As_2S_3 -fällningen, och, ehuru ej själf KMnO_4 -reducerande, försvårar As_2S_3 -fällningens reguliära uttvättning.

- II. Tiacetsyrelösningen beredes genom att skaka 5 c.c. tia- cetsyra, som i det skick, hvari den erhålles från MÉRCK (Darmstadt) är obegränsadt hållbar, med 100 c.c. dest. vatten, hvarefter lösningen filtreras och förvaras på mörkt och svalt ställe. Under H_2S -utveckling dekomponeras den så småningom; likväl har jag funnit en månads- gammal lösning ännu vara användbar.¹⁾

- III a) Filtrum — af bästa slags papper (t. ex. MUNKTELLS »Moö») och med 4 cm.s diameter — anlägges med omsorg uti helt liten tratt. Till hjälp vid fällningens öfverfö- rande till filtrum begagnas glasstaf. Den för skålens efterspolning behöfliga mängden SO_3 distribueras bekvä- mast ur sprutflaska, ungefärligen 2 c.c. åt gången. När fällningen bragts på filtrum, befrias trattpipen genom en lätt slungrörelse från adhererande innehåll (»pipurslung-

1) Alla mina 100-tals försök att, under variation af detaljerna, full- ständigt *intorka* reaktionsblandningen, hvarigenom tiacetsyreöfverskottet skulle kunnat på enklaste sätt aflägsnas, medförde miserabelt slutresultat. Detta på grund däraf, att den en gång utfälda As-trisulfiden under intorkningen delvis åter förstördes, så att, efter afdunstningsrestens uppslamning i vat- ten, utsp. SO_3 eller dylikt och blandningens filtrering, arsenik städse stod till att påvisa i *filtratet*.

ning»). Kärlet med det tiacetyrelukt spridande *första* filtratet aflägsnas och ersättes med spetsglas, hvarå applicerats ett 10-c.c.:s märke.

- b) Tvättvätska, SO_3 resp. dest. vatten, tillsättes medelst 2-c.c.:s pipett, hvilken kvantitet just väl fyller ett 4-cm.s filtrum. 10-c.c.:s märket har till uppgift, att göra räkning af tillsatta SO_3 -portioner öfverflödigg (när tvättvätskan når märket, så har filtrum erhållit sina erforderliga 5 st. 2-c.c.:s portioner). Efter slutad tvättning göres »pipurslungning».

Af KMnO_4 -behandlingen och den efterföljande uttvättningen, som afser att aflägsna de i vätskan införda, men i vatten lättlösliga ämnena vinsyra och tiacetyrsyra, föreligger den på filtrum upptagna As-trisulfiden fri från inblandning af annat KMnO_4 -reducerande ämne.

- c) Korrektionsafdraget har sin grund däri, att äfven de finare filtrerpapperskvaliteterna innehålla spår af substans, som, ehuru olöslig i 0,5⁰/0:ig SO_3 och dest. vatten, går i lösning vid filtrums behandling med 0,5⁰/0:ig kalilit, och som för 4-cm.s filtrum tager i anspråk omkring 0,3 c.c. $\text{N}/160$ KMnO_4 -lösning.¹⁾

Samma (n. b. icke högre) värden för KMnO_4 -förbrukning erhöles äfven vid *blindförsök* under tillämpande af hela proceduren (oxidering, tiacetyrsyrebehandling etc.), hvilket i sin mån utvisade, att de angifna tvättningsåtgärderna äro tillfyllest för vinsyrans resp. tiacetyrsyrans fullkomliga aflägsnande.

Det här relaterade förfarandet har afprovats, *dels* på afdunstningsrester, i hvilka rörsocker fick spela rolen af organiskt ämne (A), *dels* på afdunstningsrester, erhållna vid olikartade handelsvarors SCHNEIDER-destillation i enlighet med ofvan citerade instruktion för rikets kemiska stationer (B) — i senare fallet

1) För MUNKTELL'S »MOO», »MIF», »M2» och SCHLEICHER & SCHÜLL'S: »589» bestämdes denna filtrums egna KMnO_4 -förbrukning till resp. 0,3, 0,4, 0,2 och 0,8 c.c. $\text{N}/100$.

med hänsyn tagen till en påtänkt gränshalt af 0,25 mgm (såsom högsta tillåtna i viss mängd material.)

A. Undersökningsobjekt anskaffades genom att uti porslinsaskål intorka den afmätta mängden As-lösning¹⁾ med 1 c.c. rörsockerlösning (1⁰/0:ig) samt 1 c.c. HNO₃ (25⁰/0:ig.) Vid 40 dylika prof²⁾ med mellan 0,05 och 0,50 mgm växlande As-mängd utgjorde differensen från ur KMnO₄-förbrukningen beräknade As-mängden högst 0,03 (i genomsnitt 0,01) mgm.

B. Inom denna serie af försök inrättades arbetet efter följande plan.

I och för SCHNEIDER-destillation brukades för hvarje prof 75 c.c.³⁾ HCl af sp. v. 1,19 jämte 2,5 gr. krist. FeSO₄ (vid bronsfärgs närvaro dessutom 2,5 gr. krist. FeCl₃.) Kylapparat utgjorde en pipett af omkring 50 c.c.:s rymd, hvilken ofvan utvidgningen vidtagande rör var böjdt i spetsig vinkel och direkt inpassadt i den destillationskolven tillslutande kautschukproppen (ligatur sålunda obehöflig!). Förlaget (ERLENMEYER'sk flaska) beskickades med 25 c.c. utspädd HNO₃ (lika vol. af 25⁰/0:ig HNO₃ och dest. vatten), i hvilken blandning pipettens utdragna undre rör var nedsänkt. Destillationen fick pågå tills dess (i enlighet med förut återopade instruktion) pipettens hela vidare del blifvit så het, att den icke utan smärtförmåelse kunde fattas med handen, och reglerades så, att en tid af i allmänhet c:a 10 min. åtgick härtill. Destillatet intorkades i porslinsaskål öfver vattenbad,⁴⁾ eventuellt efter tillsats af uppmätt mängd As-

1) Under hela den tid (jan. 1900—april 1901), som jag arbetat med föreliggande fråga, användes vid försök, som erfordrade noga kända As-mängder, en och samma lösning till utgångspunkt. Denna hade framställts genom att lösa 1,000 gr. ren, kristalliserad As-metall i salpetersyrerikt kungsvatten (HCl 25⁰/0:ig, HNO₃ 25⁰/0:ig; lika volymer af båda) och efter syrans afrykning lösa återstoden i dest. vatten till 1 liter.

2) Från anförande af själfva försöksprotokollen måste för utrymmets skull afstås. Enär i denna serie filtrering efter vinsyrebehandlingen (jämför schemat I b sid. 563!) icke hade något skäl för sig, utslöts densamma, hvaremot 2 c.c. dest. vatten tillsattes, så snart reaktionsvätskan blifvit färglös.

3) I ett par undantagsfall, som nedan särskildt angifvas, användes 100 c.c.

4) I afsaknad af porslins-insättning, som vid denna procedur borde hafva varit särdeles ändamålsenlig, lät jag vattenbadets kopparinsats då och då få en strykning med schellacksprit och något torsklefvertran. Utan skyddande öfverdrag angripes nämligen kopparen i besvärande grad af de sura ångorna.

lösning, och den uppkomna afdunstningsresten behandlades, som ofvan angifvits.

Beträffande den för alkaliska As_2S_3 -lösningens upptagande bestämda $KMnO_4$ -lösningen gjordes dock här den afvikelsen, att dess mängd sattes till 15 c.c., såsom utgörande en under föreliggande omständigheter fullt tillräcklig kvantitet.

Af tapeter togos i arbete 200 □ cm. i hvarje prof, af andra objekt med öfvervägande ytutsträckning (tyger, mattor, pappersföremål etc.) 100 □ cm. och af diverse andra föremål (stearinljus, sigillack etc.) 15 gm. Å hvarje material anställdes *tvänne* pröfningar, af hvilka den *först* företagna gick ut på att utröna materialets *egen* As-halt. Sedan denna blifvit bestämd, tillfogades vid *andra* pröfningen den As-mängd till destillatet, hvilken erfordrades för att *tillsammans med materialets egen As-halt utgöra 0,25 mgm.* Var materialet befunnet As-fritt, tillsattes 0,25 mgm As, hade dess egen As-halt bestämts till t. ex. 0,08 mgm, blef tillsatsen 0,17 mgm o. s. v.

En resumé af försöksprotokollen följer härmed.

Tapeter (200 □ cm.).

	I materia- let funnen As-mängd mgm	Tillsatt As mängd mgm	Efter As-tillsats funnen As-mängd mgm	Differens från 0,25 mgm	Vigt pr 200 □ cm. gm	Anmärkning.
1.	0,01	0,24	0,29	+ 0,04	1,6	
2.	0,07	0,18	0,25	± 0,00	2,1	
3.	0,00	0,25	0,29	+ 0,04	2,2	
4.	»	»	0,26 ¹⁾	+ 0,01	»	
5.	0,02	0,23	0,24	- 0,01	2,3	Bronsfärg.
6.	0,02	0,23	0,22	- 0,03	2,3	Fernissad.
7.	0,01	0,24	0,27	+ 0,02	2,4	Fernissad.
8.	0,13	0,12	0,25	± 0,00	2,5	
9.	0,01	0,24	0,30	+ 0,05	2,5	Bronsfärg.
10.	0,06	0,19	0,23	- 0,02	2,9	
11.	0,09	0,16	0,22	- 0,03	3,1	
12.	0,08	0,17	0,23	- 0,02	3,2	
13.	0,03	0,22	0,23	- 0,02	4,3	»Stoff».

1) Dubbelbestämning (å samma material).

Tyger (100 □ cm.).

	I materia- let funnen As-mängd mgm	Tillsatt As-mängd mgm	Efter As-tillsats funnen As-mängd mgm	Differens från 0,25 mgm	Vigt pr 100 □ cm. gm	Anmärkning.
14.	0,00	0,25	0,26	+ 0,01	0,7	Siden.
15.	0,02	0,23	0,23	- 0,02	1,3	Kattun.
16.	0,01	0,24	0,24	- 0,01	1,8	Rullgardin.
17.	0,00	0,25	0,24	- 0,01	1,9	Ylleflanell.
18.	»	»	0,26	+ 0,01	»	»
19.	0,00	0,25	0,25	± 0,00	2,0	Silkesplysch.
20.	»	»	0,24	- 0,01	»	»
21.	0,03	0,22	0,23	- 0,02	2,3	Bomullsfanell.
22.	0,01	0,24	0,24	- 0,01	2,4	Kläde.
23.	0,07	0,18	0,25	± 0,00	2,7	Lampskärm.
24.	0,03	0,22	0,26	+ 0,01	2,8	Läskapper.
25.	0,08	0,17	0,22	- 0,03	3,1	Yllerips.
26.	0,00	0,25	0,25	± 0,00	3,5	Bolstervar.
27.	»	»	0,25	± 0,00	»	»
28.	0,03	0,22	0,28	+ 0,03	6,2	Öfverrockstyg.
29.	0,02	0,23	0,26	+ 0,01	6,3	Saffian.
30.	0,02	0,23	0,26	+ 0,01	6,6	Yllefilt.
31.	0,01	0,24	0,27	+ 0,02	6,7	Kapptyg.
32.	0,02	0,23	0,28	+ 0,03	11,3	Matta (jute-).
33.	0,05	0,20	0,25	± 0,00	13,0	Matta (Bryssel-).
34.	0,08	0,17	0,25	± 0,00	17,7	Matta (linoleum-).

Diverse (15 gm).

35.	0,08	0,17	0,23	- 0,02		Sigillack.
36.	0,00	0,25	0,27	+ 0,02		Stearinljus.
37.	0,00	0,25	0,23	- 0,02		Vaxljus.
38.	0,00	0,25	0,27	+ 0,02		Raffinadsocker.
39.	0,00	0,25	0,28	+ 0,03		Torkade äpplen.
40.	»	»	0,29	+ 0,04		»

Af dessa med ett till sin kemiska natur mångskiftande material anställda försök synes framgå, att tillkomsten af de vid SCHNEIDER-förfarandet i destillatet öfvergående produkterna i *någon* mån nedsätter metodens precisionsgrad, sådan som den framgått ur under enklare förutsättningar gjorda rön, men att å andra sidan differensen, äfven vid bearbetande af så kritiskt

1) Dubbelstämning å samma material.

material, som det under n:ris 32—40 upptagna, icke i något fall öfverskridit 0,05 (= $\frac{1}{20}$) mgm samt i genomsnitt uppgått till endast 0,02 mgm. Kommer, såsom jag anser vara i hög grad önskvärdt, vid pröfning af handelsvaror en 0,25 mgms gräns eller en från densamma ej alltför långt aflägsnad¹⁾ att accepteras vid revision af vår arsenikförordning, synes mig den med metoden uppnådda precisionen kunna tillfredsställa rimliga anspråk.

Den, som för första gången tager del af ofvan gjorda framställning, får nog lätt det intrycket, att metoden måste vara i hög grad tidsödande och besvärlig, jämförd med t. ex. den f. n. brukliga pröfningsmetoden. Så torde dock icke vara fallet.

Metoden ifråga baserar sig nämligen på alltigenom enkla och snabbt på hvarandra följande handgrepp. Vid samtidig bearbetning af 7—8 prof har den tid, som förflutit från afdunstningsrestens första behandling till den sista titreringens avslutande, i genomsnitt utgjort $1\frac{3}{4}$ timme. Detta, då, såsom här för metodens *kritiska studium* varit nödvändigt, *hvarje* prof verkligen blifvit bragt till *sluttitrering*. En afsevärd lättnad möter emellertid i *praktiken*, allt fortfarande under den förutsättningen, att tillåtna gränskvantiteten icke sättes nämnvärdt lägre än 0,25 mgm: enär *dels* utfällningen af As_2S_3 här försiggår i en helt liten volym (några få c.c.) af en till följd af de mera komplicerade organiska ämnenas förstöring färglös vätska, *dels* 0,25 mgm As under sådana förhållanden ger upphof till en för ögat ganska respektabel fällning, blir det under vanliga förhållanden i ett betydligt antal af fall öfverflödigt, ja meningslöst att drifva pröfningen längre än till *tiacetyrebehandling*. Redan vid obetydlig vana vid metoden är en flyktig granskning nog för utgallring af de prof, i hvilka As-halten icke öfverstiger 0,10 mgm, och denna punkt är vid samtidig bearbetning af ett 10-tal prof uppnådd redan inom första $\frac{1}{2}$ -timmen. Har intet eller endast få prof, som göra sluttitrering nödvändig, anträffats, kan man, efter undanställande af eventuellt påträffade, under nästa $\frac{1}{2}$ -timme genommonstra ytterligare

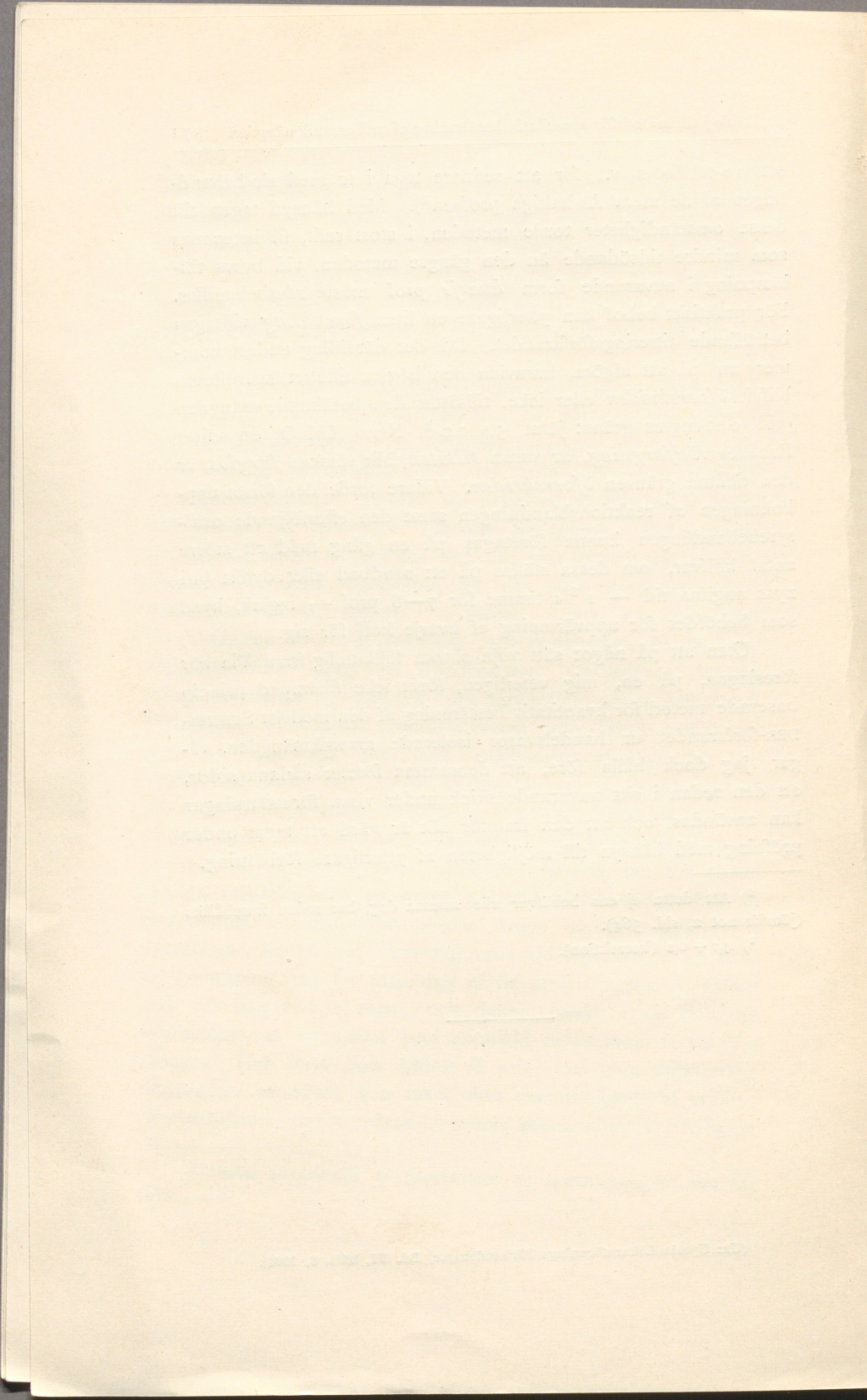
¹⁾ Under användande af ungefärligen de materialmängder, som här valts.

ett 10-tal o. s. v., för att sednare taga i tu med slutbehandlingen af de mera As-haltiga profven¹⁾. Med hänsyn tagen till dessa omständigheter torde metoden, i stort sedt, få betecknas som mindre tidsödande än den gängse metoden, vid hvars tillämpning i nuvarande form *hvarje* prof måste *slutbehandlas*. För praktiskt behof kan ytterligare en liten *förenklning* vidtagas beträffande titreringsförfarandet. Då det därvidlag endast kommer an på att afgöra, huruvida den högsta tillåtna kvantiteten blifvit *öfverskriden* eller icke, tillsättes den beräknade mängden (vid 0,25-mgms gräns: jämt 5,0 c.c.²⁾ N/100 KMnO₄ en suite. Erhålles *rödfärgning*, är varan *tillåten*, blir vätskan *färglös*, är den tillåtna gränsen *öfverskriden*. Vidare torde den första uppkokningen af reaktionsblandningen samt den efterföljande oxalsyrebehandlingen kunna företagas på en gång med ett större antal kolfvar, om dessa ställas på ett sandbad eller dylikt (uti nyss angifna tid — 1 ³/₄ timme för 7—8 prof — ingick, hvad som behöfdes för uppvärmning af hvarje kolf för sig.

Utan att på något sätt vilja såsom fullkomlig framhålla här föreslagna, på en, mig veterligen, förut icke tillämpad princip baserade metod för kvantitativ bestämning af den medelst SCHNEIDER-förfarandet ur handelsvaror isolerade arsenikmängden, vågar jag dock hålla före, att densamma företer sådana sidor, att den redan i sitt nuvarande skick under vissa förutsättningar kan användas, och att den framför allt är värd att tagas under pröfnig med hänsyn till möjligheten af ytterligare förbättring.

¹⁾ Att detta ej ens behöfver ske samma dag, har redan framhållits (jämför not 2, sid. 564).

²⁾ 4,7 + 0,3 (korrektion).



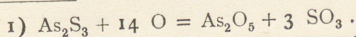
7. Vorschlag einer Methode quantitativer Bestimmung geringer Mengen Arsens

von

Professor Dr. CARL TH. MÖRNER (Upsala).

Die Methode, welche zunächst für As-Quantitäten von 0,00—0,50 Mgm. ausgearbeitet worden, stützt sich darauf, dass As_2S_3 bei der Berührung mit KMnO_4 (im Überschuss) in mit KOH alkalisierter Flüssigkeit schon bei Zimmertemperatur momentan und vollständig zu SO_3 und As_2O_5 oxidiert wird¹⁾. Infolge des Umstandes, dass die beiden Elemente des As-Trisulfids reichlich O verbrauchen, wird der KMnO_4 -Verbrauch ein verhältnismässig sehr beträchtlicher²⁾, wodurch eine Titrierungsbestimmung solcher kleiner As-Quantitäten eben ermöglicht wird.

Die in der Ausführung einfache Methode, welche bei dem Prüfen mit alkalischen Lösungen von As_2S_3 mit bekanntem Gehalt Werte ergab, welche mit nur einem oder ein paar Hundertstel Mgm von den thatsächlichen abwichen, hat allgemeine Gültigkeit für jede As-Quantität bis auf 0,50 Mgm³⁾, falls diese nämlich als Trisulfid (As_2S_3) von anderen in 0,5 % KOH bei gewöhnlicher Temperatur löslichen, KMnO_4 reduzierenden Substanzen frei vorliegt.



2) 0,0596 Mgm As (als As_2S_3)	verbrauchen	1	Cm^3	N/100	KMnO_4 -Lösung.
0,25	»	»	»	4,7	»
0,50	»	»	»	9,4	»

» u. s. w.

Des Vergleichs halber sei daran erinnert, dass bei z. B. der allgemein verwendeten Fe-Bestimmung mittels KMnO_4 -Titrierung 0,50 Mgm Fe nur 0,9 Cm^3 N/100 KMnO_4 -Lösung verbrauchen.

3) Vorbereitende Versuche haben es als wahrscheinlich dargethan, dass die Methode für die Bestimmung auch grösserer As-Quantitäten sich ausarbeiten lässt.

Bei der Verwendung dieser Methode für praktische Zwecke (bei der Prüfung von Waaren etc.) muss mithin das Material so verarbeitet sein, dass jene Kardinalbedingung erfüllt wird. Die Prüfung wird solchenfalls folgende Hauptmomente umfassen:

- 1) SCHNEIDER-Destillation (mit konzentr. HCl etc.).
- 2) Behandeln des durch die erwähnte Destillation auf diese oder jene Weise gewonnenen Abdampfungsrückstandes mit überschüssigem KMnO_4 (behufs Zerstörens der organischen Substanz).
- 3) Ausfällen des As_2S_3 mittels Tiacetsäure, Sammeln des Niederschlags am Filtrum und Auswässern.
- 4) Auflösen des As_2S_3 -Niederschlags in 0,5 % KOH und Titrieren der alkalischen Lösung mit $\text{N}/100$ KMnO_4 -resp. $\text{N}/100$ Oxalsäure-Lösung.

