

505. F. Hufschmidt: Zur Trennung des Arsens von Zinn und Antimon.

[Aus dem unorganischen Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 30. September; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit der Bestimmung von Arsen neben Antimon beschäftigt, wurde ich durch Hrn. Prof. Classen veranlasst, neben dem Bunsen'schen Verfahren auch die von E. Fischer¹⁾ empfohlene Methode zu benutzen, welche darin besteht, das flüchtige Trichlorid des Arsens vermittelst Eisenchlorür zu bilden und abzudestilliren.

Die zu analysirende Substanz, aus Schwefelarsen und Schwefelantimon bestehend, wurde demgemäss, nachdem dieselbe mit Salpetersäure gewöhnlicher Concentration, unter späterem Zusatze von etwas rauchender Salpetersäure, oxydirt worden war, genau in der von E. Fischer beschriebenen Art mit 20 pCt. Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.1) abdestillirt. Es gelang mir indessen nicht, das vorhandene Arsen nach dreimaliger Destillation zu trennen, vielmehr liessen sich in dem zehnten Destillate noch Spuren von Arsen durch Schwefelwasserstoff nachweisen. Ebenso verhielt sich eine Lösung, welche durch Oxydation von arseniger Säure in alkalischer Lösung durch Chlorgas hergestellt worden war. Bei der Destillation mit 20 pCt. Salzsäure konnte in dem siebenten Destillate noch Arsen durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Dagegen ergab eine Lösung von Arsenigsäureanhydrid in Salzsäure, in der beschriebenen Weise destillirt, das von Fischer erhaltene Resultat; bei einer angewandten Menge von 0.1 g Arsenigsäureanhydrid war das dritte Destillat vollkommen frei von Arsen. Bei der Wiederholung der Destillation der mit Salpetersäure oder Chlor oxydirten arsenigen Säure mit einer im Laboratorium vorrätigen Salzsäure, welche 40 pCt. Salzsäure enthielt, gelang es schon, unter übrigen gleichen Umständen, nach der vierten oder fünften Destillation, das Arsen vollständig zu trennen. Hierbei stellte sich nun freilich heraus, dass nicht alles Arsen in der Vorlage condensirt werden konnte, so dass dieselbe mit einer weiteren Condensationsvorrichtung verbunden werden musste.

Auf Veranlassung des Hrn. Professor Classen habe ich nun versucht, das Arsen unter einem Strome von Chlorwasserstoffgas abzudestilliren und habe ich hierbei ein ausserordentlich günstiges Resultat erhalten, da mit einer einzigen Destillation das Arsen getrennt werden konnte. Es wurde in der Art verfahren, dass die arsenhaltige Flüssigkeit, welche mit concentrirter Salzsäure auf circa

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 182.

250 ccm gebracht worden war, zuerst vollständig mit Chlorwasserstoffgas ¹⁾ gesättigt und alsdann unter einem lebhaften Strom von Chlorwasserstoffgas destillirt wurde. Die Flüchtigkeit des Arsenchlorürs erwies sich hierbei so gross, dass dasselbe bis auf einen geringen Antheil bereits verflüchtigt war, bevor die ersten Tropfen der überdestillirenden Flüssigkeit in die Vorlage gelangten. Nachdem etwa 50 ccm der Flüssigkeit überdestillirt waren, liess sich bei der Fortsetzung der Destillation Arsen durch Schwefelwasserstoff nicht mehr nachweisen.

Die Sache wird, wie bereits angedeutet, gegenüber dem von E. Fischer empfohlenen Verfahren insofern schwieriger, als durch die enorme Flüchtigkeit des Arsenchlorürs eine Vorlage zur Condensation desselben nicht mehr genügt. Bei meinen Versuchen habe ich nun den von Fischer beschriebenen Apparat insoweit abgeändert, dass mit der Vorlage eine Woulff'sche Flasche von circa 900 ccm Inhalt verbunden wurde, welche entweder mit 300—400 ccm Wasser oder einer gleichen Menge Kalilauge, vom specifischen Gewicht 1.1 bis 1.2, gefüllt war. Um eine Verstopfung des in die Kalilauge eintauchenden Zuleitungsrohres durch das entstehende Chlorkalium und ein Uebersteigen der Flüssigkeit zu verhindern, gebe ich in die Flasche ein 11 mm im Lichten messendes, 28 cm langes Glasrohr eingelassen, welches 10—15 mm in die Flüssigkeit eintauchte. Da der Inhalt der Woulff'schen Flasche sich im Laufe der Destillation stark erhitzt, so wurde dieselbe angemessen abgekühlt. Durch direkte Versuche habe ich mich überzeugt, dass die letzten Reste von Chlorarsen in der Woulff'schen Flasche verbleiben, gleichgültig, ob dieselbe mit Kalilauge oder Wasser gefüllt und ob mehr oder weniger Arsen vorhanden ist. In allen den Fällen, wo es sich um Verflüchtigung grösserer Mengen von Arsenchlorür handelte, habe ich indess die Anwendung der Kalilauge vorgezogen, da ich sonst mehr oder weniger trübe Destillate erhielt. Desgleichen habe ich noch durch besondere Versuche festgestellt, dass, wenn Lösungen von Antimon und Zinn in Chlorwasserstoffsäure in der beschriebenen Weise mit Chlorwasserstoffgas destillirt wurden, sich in den Destillaten auch nicht die geringsten Spuren der genannten Metalle nachweisen liessen. Dieser günstige Umstand findet vielleicht seine Erklärung darin, dass bei der Anwendung von Chlorwasserstoffgas nur ein geringer Theil der arsenhaltigen Flüssigkeit (circa 100 ccm) abzudestilliren ist, während bei

¹⁾ Zur Darstellung von Chlorwasserstoffgas wurde lufttrockenes Kochsalz und Schwefelsäure von 1.6 specifisches Gewicht angewandt. Bei letzterer Concentration der Schwefelsäure entwickelt sich die Salzsäure erst beim Erwärmen, so dass man es vollkommen in der Hand hat, den Gasstrom nach Belieben durch mehr oder weniger starkes Erwärmen zu reguliren.

dem Fischer'schen Verfahren die Destillation so weit fortzusetzen ist, dass stets stark concentrirte Lösungen in dem Destillationskolben zurückbleiben.

Hinsichtlich der hier folgenden Belege sei noch bemerkt, dass dabei das Arsen sowohl aus einer Lösung von Arsensäure als auch aus einer solchen von arseniger Säure in der beschriebenen Weise bestimmt wurde; dasselbe wurde als Schwefelarsen gewogen.

Bestimmung von Arsen neben Antimon.

Reines metallisches Antimon wurde mit Salpetersäure oxydirt, verdampft, und der Rückstand mit Salzsäure, zusammen mit der arsenigen Säure in den Destillationskolben gespült, worauf der Kolbeninhalt mit concentrirter Salzsäure bis zu einer Marke, die circa 250ccm anzeigte, angefüllt wurde. Anfangs war die Flüssigkeit durch Antimonsäure getrübt, wurde aber klar, bevor die völlige Sättigung derselben mit Salzsäuregas erfolgt war.

Angewandt		Gefunden		Differenz	
arsenige Säure	Antimon	arsenige Säure	Antimon	arsenige Säure	Antimon
0.1081	0.0917	0.1082	nicht bestimmt	+ 0.0001	—
0.4960	0.0743	0.4964	0.0742	+ 0.0004	— 0.0001
0.0967	0.3796	0.0969	0.3793	+ 0.0002	— 0.0003
0.1334	0.1429	0.1339	0.1435	+ 0.0005	+ 0.0006

Bestimmung von Arsen neben Zinn.

a) Aus einer Lösung von arseniger Säure.

Abgewogene Quantitäten von Arsensäureanhydrid und reinem metallischem Zinn wurden getrennt in Salzsäure gelöst und vereinigt destillirt.

Angewandt		Gefunden		Differenz	
As ₂ O ₃	Sn	As ₂ O ₃	Sn	As ₂ O ₃	Sn
0.1482	0.1530	0.1481	0.1522	— 0.0001	— 0.0008

b) Aus einer Lösung von Arsensäure.

Die arsenige Säure wurde mit Salpetersäure oxydirt und nach dem Abdampfen mit dem in Salzsäure gelösten Zinn vereinigt.

Angewandt		Gefunden		Differenz	
As ₂ O ₃	Sn	As ₂ O ₃	Sn	As ₂ O ₃	Sn
0.1040	0.1050	0.1043	0.1048	+ 0.0003	- 0.0002
0.1040	0.1120	0.1038	nicht bestimmt	- 0.0002	—

Bestimmung von Arsen neben Zinn und Antimon.

Das Zinn wurde in Salzsäure gelöst und das Antimon mit Salpetersäure oxydirt und zur Trockene verdampft, und hiernach die Zinnlösung und Antimonoxyd mit der arsenigen Säure zusammen in den Destillationskolben gespült.

Angewandt			Gefunden			Differenz		
As ₂ O ₃	Sb	Sn	As ₂ O ₃	Sb	Sn	As ₂ O ₃	Sb	Sn
0.1360	0.1212	0.1105	0.1356	nicht bestimmt		-0.0004	—	—
0.0266	0.1090	0.1047	0.0266	»	»	0.0000	—	—
0.0637	0.0996	0.1000	0.0629	»	»	-0.0008	—	—
0.1012	0.1962	0.2020	0.1007	»	»	-0.0005	—	—
0.0500	0.1117	0.1048	0.0497	»	»	-0.0003	—	—
0.0335	0.2078	0.2000	0.0337	»	»	+0.0002	—	—
0.1509	0.1610	0.1573	0.1507	0.3183	} Gesamtmenge	-0.0002	—	0.0001
0.1360	0.1212	0.1105	0.1356	0.2317		0.0004	—	0.0000

Aachen, den 19. September 1884.