

295. Oscar Piloty und Alfred Stock: Ueber eine quantitative Trennung des Arsens vom Antimon.

[Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Piloty.)

Die quantitative Trennung des Arsens, Antimons und Zinns ist, sobald es sich um die Bestimmung eines jeden einzelnen der drei Elemente handelt, eine Aufgabe, die nach den bisher bekannten Methoden zu den schwierigsten der Mineralanalyse gehört.

Wir werden nun im Folgenden eine von uns ausgearbeitete Scheidung des Arsens vom Antimon beschreiben, die uns geeignet erscheint, dieses Problem zu einer in verhältnissmässig kurzer Zeit bequem und genau auszuführenden Arbeit zu gestalten.

Das Verfahren haben wir vorläufig erst für die Trennung des Arsens vom Antimon, und zwar mit völlig befriedigendem Erfolge, quantitativ durchgeführt. Die Trennung vom Zinn und den anderen Metallen scheint auf dem unten beschriebenen Wege ebenfalls möglich, doch haben wir dieselbe bisher nur qualitativ probirt.

Die Beobachtung, auf der unsere Methode beruht, ist die Flüchtigkeit des Arsens aus stark salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff. Es ist dieselbe vielleicht geeignet, ein Licht zu werfen auf die Ursachen mancher der vielen Widersprüche, die wir in der die Fällung des Arsens als Sulfid behandelnden Litteratur finden. Aus diesem Grunde glaubten wir, unsere Versuche, trotz ihrer Unvollständigkeit, schon jetzt mittheilen zu sollen.

Erwärmt man Arsentrisulfid mit sehr starker Salzsäure bis zum lebhaften Entweichen des Chlorwasserstoffes, so verflüchtigt sich mit diesem der grösste Theil des Arsens mit ziemlicher Leichtigkeit, und das gelbe Schwefelarsen verschwindet allmählich fast ganz. Ja, unsere Versuche ergaben, dass aus einer Lösung von Arsen, mag dasselbe als Trioxyd oder Pentoxyd vorliegen, überhaupt kein Sulfid mit Schwefelwasserstoff gefällt wird, wenn man dieselbe unter gleichzeitigem Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff zum Kochen erhitzt. Das Arsen destillirt unter diesen Umständen vielmehr, wahrscheinlich als Trichlorid, in kurzer Zeit vollständig aus der Lösung ab.

Es ist nach dem Angegebenen leicht ersichtlich, dass die Fällungen des Arsens als Tri- oder Penta-Sulfid nur dann genau sein können, wenn die das Metall enthaltenden Lösungen nur schwach sauer sind oder bei Gegenwart von viel Salzsäure nicht erwärmt werden.

Wir möchten diesen Umstand um so mehr betonen, als seiner, soviel wir finden konnten, weder in der Zeitschriftenlitteratur, noch in

den grösseren Lehrbüchern der analytischen Chemie Erwähnung gethan wird. Im Gegentheil finden wir dort die Angabe, dass Arsenulfid auch von kochender concentrirter Salzsäure kaum angegriffen wird. — Es ist oft bestimmt nachgewiesen worden, dass das aus salzsaurer Lösung in der Wärme gefällte Arsenpentasulfid reichliche Mengen Trisulfid (z. B. von J. Thiele, s. *Annalen der Chemie* 265, 65 und Brauner und Tomiczek, *Wiener Monatshefte* 1887, 607) enthält, und es steht das in directem Widerspruch mit den Angaben von Bunsen über die Fällung des Pentasulfids. Unsere Beobachtung scheint uns diesen Widerspruch völlig aufzuklären.

Die partielle Reduction der Arsensäure in concentrirter Salzsäure beim Erwärmen ist schon früher bemerkt worden. Das ergibt sich zum Beispiel aus der häufiger wiederkehrenden Angabe, dass beim Kochen einer stark chlorwasserstoffhaltigen Arsenpentoxydlösung sich eine geringe Menge Arsen — also wahrscheinlich als Trichlorid — verflüchtigt.

In neuerer Zeit hat Neher¹⁾ über diese Beobachtung berichtet. Er theilt auch mit, dass sich beim Fällen einer solchen siedenden Lösung mit Schwefelwasserstoff unter Umständen eine Wolke von Arsentrisulfid über der Flüssigkeit bilde. Jedoch auch ihm ist das beschriebene Verhalten concentrirt salzsaurer Arsenlösungen bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff und die Zersetzbarkeit des bereits gefällten Trisulfids entgangen.

Gleich an dieser Stelle möchten wir bemerken, dass die Fällung des Arsens in warmer, schwach salzsaurer Lösung als Pentasulfid, wie sie zuerst von Bunsen²⁾ angewendet wurde, stets vortreffliche Resultate ergibt. Die Eigenschaften des Arsenpentasulfids sind zudem so ausgezeichnete, dass uns die Wägung des Arsens in dieser Form vor allen anderen Methoden den Vorzug zu verdienen scheint.

Weil andere Metalle bei andauerndem Vorhandensein überschüssigen Chlorwasserstoffs in der Siedehitze durch Schwefelwasserstoff überhaupt nicht beeinflusst werden, so lag es von vornherein nahe, das geschilderte Verhalten des Arsens zu seiner quantitativen Scheidung von sämmtlichen anderen Metallen zu verwenden.

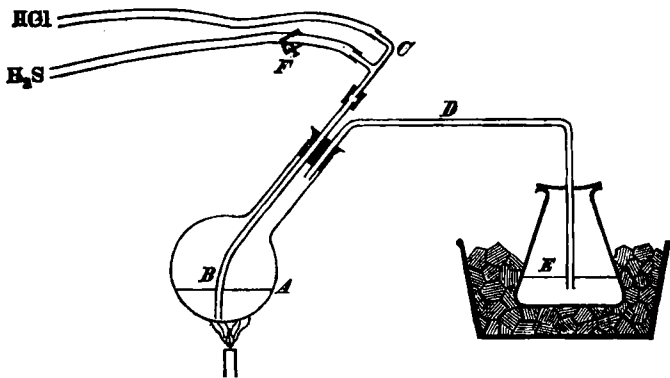
Wir wandten uns, wie schon bemerkt, zunächst der Trennung vom Antimon zu und erhielten dabei genaue Resultate, indem wir folgendermaassen verfahren:

In den etwa 300 ccm fassenden Rundkolben A wird das Gemenge von arsensaurem und Antimon-Salz hineingewogen und in 100 ccm

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 32, 45.

²⁾ Ann. d. Chemie 192, 305.

concentrirter Salzsäure gelöst. Der Kolben *A* ist durch einen gut passenden Kork verschlossen, der, wie die Figur zeigt, in zwei



Bohrungen das Gasleitungsrohr *B* und das Destillationsrohr *D* trägt. *B* ist durch ein kurzes Schlauchstückchen mit dem entsprechend gebogenen T-Stück *C* verbunden, dessen beide andere Ansätze mit Apparaten zur Erzeugung von gasförmigem Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff durch Schläuche in Verbindung stehen. Der zum Kipp'schen Schwefelwasserstoffapparat führende Schlauch bleibt zunächst noch durch die Klemmschraube *F* abgesperrt.

Als Vorlage dient ein weithalsiger Erlenmeyer'scher Kolben *E* von 600 ccm Inhalt, der mit 250 ccm schwach salzsaurem Wasser beschickt ist und in welchen das Destillationsrohr *D* durch ein durchbohrtes Uhrglas bis 1 cm unter die Flüssigkeitsoberfläche eintaucht. Durch Eis wird einer Erwärmung der Vorlage vorgebeugt.

Man erhitzt nunmehr den Kolbeninhalt zum Kochen, leitet einen lebhaften Strom Salzsäuregas hindurch und beginnt, nachdem alle Theile des Destillationsapparates die Temperatur des Dampfes angenommen haben, mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoff. Regulirt man dessen Strom so, dass in der Secunde nicht mehr als zwei kleine Blasen hindurchgehen, so trübt sich alsbald der Kolbeninhalt in Folge von Oxydation des Schwefelwasserstoffes milchig-weiss, ohne dass auch nur eine Spur von Sulfiden zu bemerken wäre. Man destillirt nun rasch bis auf einige Cubikcentimeter ab, was etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde erfordert. Die milchige Trübung verschwindet im Laufe der Destillation gewöhnlich ganz, indem sich ein grosser Theil des Schwefels mit den Dämpfen verflüchtigt und in der Vorlage wieder ausfällt, ein anderer Theil im Kolben als ölige Tropfen zurückbleibt. In der Vorlage ist schliesslich alles Arsen als flockiges Sulfid gefällt. Man unterbricht den Schwefelwasserstoffstrom am besten kurze Zeit, bevor die Destillation beendet ist, durch Schliessen der Klemmschraube *F*

und destillirt noch einige Cubikcentimeter zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes aus dem Destillationsgefäß über. Alsdann entfernt man die Flamme und löst sofort die Verbindung von *B* mit *C*, um ein Zurücksteigen des Vorlageinhaltes zu verhüten.

Nach dem Erkalten des Kolbens zieht man Rohr *D* aus dem Kork heraus.

Das Arsensulfid wird dann auf eine Porzellanfilterplatte mit Papier filtrirt und zugleich mit dem an Rohr *D* und den Wänden der Vorlage haftenden Sulfidrest mit möglichst wenig verdünnter Kalilauge in einen Rundkolben von $\frac{1}{2}$ L Inhalt hineingelöst. Die alkalische Flüssigkeit wird zur Oxydation des Arsens mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt, mit Salzsäure in geringem Ueberschuss angesäuert und im schiefgestellten Kolben unter Zugabe einiger Siedesteinchen stark gekocht, bis alles freie Brom mit den Wasserdämpfen entwichen ist.

Die klare salzsaure Lösung wird in einen Erlenmeyer'schen Kolben von 500 ccm Inhalt gespült und über kleiner Flamme drei Stunden lang auf 70° erhalten (Thermometer in der Flüssigkeit), indem man gleichzeitig einen lebhaften Strom Schwefelwasserstoff hindurchleitet. Das Einleiten von letzterem wird auch während des Erkaltes fortgesetzt, und die mit dem Gase gesättigte Flüssigkeit zwölf Stunden stehen gelassen.

Der körnige Niederschlag von Arsenpentasulfid wird in einen getrockneten und gewogenen Gooch-Tiegel filtrirt, mit Wasser, absolutem Alkohol, reinem Schwefelkohlenstoff, Alkohol, wasserfreiem Aether in dieser Reihenfolge gewaschen und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die in dem Kolben *A* befindliche Lösung des Antimons wird in ein Becherglas filtrirt und das Metall in der Kälte durch kurzes Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt, wie das Arsenpentasulfid auf einem getrockneten und gewogenen Gooch-Tiegel gesammelt, ausgewaschen und, bei 105° getrocknet, zur Wägung gebracht.

Die Zahlen, welche wir nach dieser Methode erhielten, sind genau.

Wir verwendeten zu unseren Versuchen Brechweinstein und Monokaliumarseniat. Der Gehalt des ersteren an Antimon wurde in drei Bestimmungen als Antimontrisulfid im Mittel zu 37.80 pCt. gefunden. Es ergaben

I. 0.2819 g $\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\frac{1}{2}$ aq	0.1490 g Sb_2S_3 = 37.76 pCt. Sb
II. 0.3186 »	0.1688 » 37.84 »
III. 0.4820 •	0.2550 » 37.79 »

Der Arsengehalt des Kaliumarseniates ergab sich aus drei Bestimmungen als Arsenpentasulfid im Mittel zu 41.03 pCt. Wir erhielten aus

I.	0.1596 g KH_2AsO_4	0.1354 g As_2S_5	= 41.05 pCt. As
II.	0.1638 »	0.1387 »	40.97 »
III.	0.1574 »	0.1336 »	41.07 »

Drei nach dem obigen Verfahren bewerkstelligte Trennungen führten zu den in der folgenden Tabelle aufgeführten Zahlen:

	I.	II.	III.	Durch die Vorbestimmungen ermittelter Procentgehalt
Angewandtes KH_2AsO_4	0.1355 g	0.1285 g	0.1766 g	
Gef. As_2S_5	0.1148 »	0.1093 »	0.1503 »	
pCt. As	41.00 »	41.16 »	41.18 »	41.03
Angewandtes $\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6, \frac{1}{2}\text{aq}$	0.2790 »	0.4704 »	0.1760 »	
Gef. Sb_2S_3	0.1472 »	0.2493 »	0.0932 »	
pCt. Sb	37.71 »	37.85 »	37.82 »	37.80

Die Trennung lässt sich, wenn man von der Zeit absieht, welche das gefällte Arsenpentasulfid ruhig stehen muss, einschliesslich aller Wägungen in neun bis zehn Stunden mit voller Bequemlichkeit ausführen.

Leider eignet sich nach unseren bisherigen Erfahrungen der ursprünglich gefällte Arsensulfidniederschlag nicht zur directen Wägung. Wir fanden trotz anhaltenden Auswaschens mit Schwefelkohlenstoff stets mehrere Procent zuviel Arsen. Ob dies daran liegt, dass der überschüssige Schwefel nur mechanisch beigemengt ist, sich jedoch aus dem schleimigen Trisulfid mit Schwefelkohlenstoff nicht ausziehen lässt, oder ob er chemisch an das Arsen gebunden ist, können wir heute noch nicht entscheiden.

Wir sind jedoch mit Versuchen beschäftigt, welche dahin zielen, die doppelte Fällung des Arsens zu umgehen. Immerhin bietet die Umwandlung des primär gefällten Sulfides in Arsenpentasulfid den Vortheil, dass man es dann mit einem schnell filtrirenden, leicht auswaschbaren Niederschlage zu thun hat.

Wenn wir die Brauchbarkeit der soeben beschriebenen mit den bisher bekannten Methoden vergleichen, so kommt zunächst die Destillation des Arsens mit Eisenoxydulsalz in Betracht, sei es in der ur-

sprüngen, von Emil Fischer¹⁾ gegebenen Form, sei es mit der Modification, welche von Hufschmidt²⁾. Classen und Ludwig³⁾ eingeführt wurde.

Handelt es sich bei der Analyse nur um die Bestimmung des Arsens, so dürfte die Destillation mit Eisenchlorür vor der unserigen den Vorzug deshalb verdienen, weil sie die titrimetrische Bestimmung des Arsens im Destillat erlaubt. Bei der Classen'schen Modification gestaltet sich freilich die hierfür nothwendige Neutralisation wegen der ungeheuren Menge von Salzsäure zu einem sehr lästigen Process, so dass man wohl bei ihrer Anwendung in den meisten Fällen darauf verzichten wird, den Arsengehalt titrimetrisch zu ermitteln.

In die Augen fallend dagegen ist der Vortheil unserer Methode, sobald die dem Arsen eventuell beigemengten anderen Metalle quantitativ bestimmt werden sollen.

Während man dort das Arsen vor der Destillation mit der gesamten Schwefelwasserstoffgruppe von den übrigen noch vorhandenen Metallen trennen muss, oder auf die Bestimmung der Elemente der Schwefelammoniumgruppe in derselben Portion wegen der grossen Menge von Eisensalz zu verzichten gezwungen ist, während ferner dort dieses Eisen eine recht unbequeme und schwierig zu entfernende Verunreinigung der aus dem Destillationsrückstand gefällten Sulfide darstellt, kann man hier das Arsen aus einem beliebigen Gemenge abdestilliren, ohne durch Hinzufügung eines störenden Bestandtheiles die gewöhnliche Trennung der übrigen Metalle im Geringsten nachtheilig zu beeinflussen. Ja, bei der alleinigen Behandlung der Gruppe Arsen, Antimon, Zinn liegen die beiden letzten Elemente in einer für die ebenso bequeme wie genaue elektrolytische Trennung⁴⁾ direct verwendbaren Form vor. Man hat nur nöthig, die Flüssigkeit nach der Neutralisation einzudampfen und den Rückstand mit Schwefelkaliumlösung aufzunehmen.

Friedheim und Michaelis suchten die Schwierigkeit, welche bei der Fischer'schen Methode durch die grosse Menge Eisenoxydulsalz entsteht, dadurch zu beseitigen, dass sie an Stelle des letzteren Methylalkohol als Reductionsmittel einführten⁵⁾. Durch die Verwendung desselben wird der Hauptvortheil der Classen-Hufschmidt'schen Modification, nämlich die Möglichkeit, durch einmalige Destillation das Arsen zu entfernen, aufgegeben; denn nach den Angaben von Friedheim und Michaelis muss die Destillation nach ihrem Verfahren vier-

1) Ann. d. Chem. 208. 186.

2) Diese Berichte 17, 2245.

3) ibid. 18, 1112 4) Vergl. Classen, diese Berichte 27, 2077.

5) Diese Berichte 28, 1414.

mal wiederholt werden, um alles Arsen abzutreiben. Ferner macht die Einführung des Methylalkohols die Bestimmung des Arsens mittels Schwefelwasserstoff unmöglich und involvirt die Fällung als arsen-saure Ammoniak-Magnesia. Nach den eingehenden Studien der Herren Friedheim und Michaelis über letztere Fällungsmethode¹⁾ scheint die Bestimmung zwar ziemlich genau zu sein; immerhin erfordert sie nach ihren eigenen Angaben einen Zeitaufwand von zwei bis drei Tagen.

Wir zogen es deshalb vor, die alte Bunsen'sche Bestimmung des Arsens als Pentasulfid anzuwenden und erhielten bei allen nach dieser Methode ausgeführten Arsenbestimmungen zufriedenstellende Resultate.

Wir glauben nach dem oben Geschilderten aussprechen zu dürfen, dass unser Verfahren zur Trennung des Arsens vom Antimon auch vor der Abänderung, welche Friedheim und Michaelis an dem Fischer'schen anbrachten, wegen der schnelleren Ausführbarkeit bei völlig befriedigender Genauigkeit den Vorzug verdient.

Von gebräuchlichen gewichtsanalytischen Methoden zur Trennung des Arsens von Antimon ist sonst nur noch die Bunsen'sche²⁾ zu berücksichtigen. Sie beruht, wie bekannt, auf der Fällung der Pentasulfide bei verschiedenen Temperaturen. Wer die Bestimmung ausgeführt hat, weiss, dass sie zeitraubend ist und eine sehr subtile Handhabung erfordert, wenn genaue Resultate erzielt werden sollen. Da unser Verfahren weder langwierig, noch schwierig in der Ausführung ist, so glauben wir, verleihen allein diese beiden Momente demselben einen erheblichen Vorzug vor dem älteren Bunsen'schen.

Wir haben praktisch bisher nur die Trennung des Arsens vom Antimon durchgeführt. Wir werden nächstens über die Trennung des Arsens vom Zinn und den anderen Elementen der Schwefelwasserstoffgruppe berichten und hoffen, durch die Ermittlung der Grenzbedingungen, an welche das geschilderte Verhalten der Arsensäure gegen Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung gebunden ist, das Misstrauen, welches bei vielen Chemikern der Bestimmung des Arsens als Pentasulfid entgegensteht, endgiltig beseitigen zu können.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 34, 505 ff.

²⁾ Ann. d. Chem. 192, 317.