

dimethyläthers. Wahrscheinlich handelt es sich um ähnliche Reaktionshinderungen, wie sie von H. Kauffmann und W. Franck beim entsprechenden Resorcinderivat beobachtet wurden.

Das 2.5-Dimethoxy-phenylsenfölsiedet unter 16 mm Druck bei 178—180° (unkorr.) und schmilzt nach dem Erstarren bei 33°.

0.2230 g Sbst.: 0.2641 g BaSO₄.

C₉H₉NO₂S. Ber. S 16.44. Gef. S 16.27.

Die Substanz ist nahezu weiß und zeigt im sichtbaren Spektrum keine Fluorescenz. Schmilzt man sie mit Amino-hydrochinondimethyläther zusammen, so wird der Thioharnstoff zurückgebildet.

192. P. Jannasch und T. Seidel: Über die quantitative Verflüchtigung des Arsens aus Lösungen unter Reduktion des Arsenchlorids zu Arsenchlorür durch Hydrazinsalze.

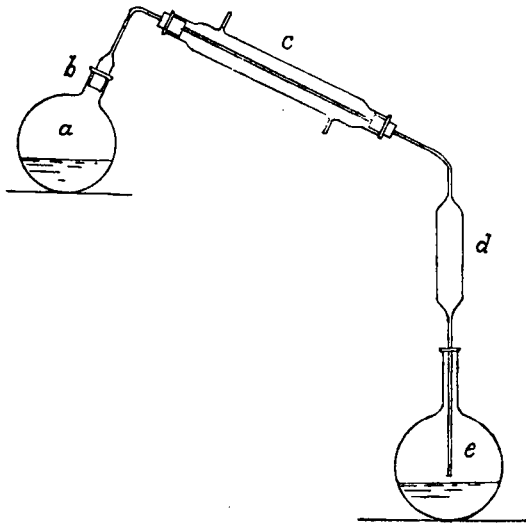
[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingeg. am 5. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Vor etwa drei Jahren zeigte der eine von uns mit E. Heimann, daß die Verflüchtigung des Arsens aus Lösungen bei Gegenwart von Hydrazinsulfat¹⁾ in einem Salzsäureströme quantitativ gelingt. Wir wählten damals als erste derartige Trennung diejenige des Arsens von Eisen. Bei der nunmehrigen Anwendung dieser Methode auf weitere Arsentrennungen stellte es sich heraus, daß das neue Prinzip allgemein durchführbar war; nur verlief die Reaktion am Ende mehr oder weniger träge, so daß das quantitative Resultat der Arsenchlorid-Reduktion durchschnittlich eine Destillationszeit von 2—3 Stunden, in einigen wenigen Fällen sogar eine Doppeldestillation, erforderte. Nach vielen vergeblichen Versuchen zur Beschleunigung der vor sich gehenden Reduktion kamen wir auf den glücklichen Gedanken, den Metallsalzlösungen etwas Kaliumbromid bzw. Bromwasserstoffsäure hinzuzufügen, was uns einen vollkommenen Erfolg brachte, denn von jetzt ab brauchten wir zur vollständigen Verflüchtigung des Arsens höchstens eine Stunde zu destillieren, und eine wiederholte Destillation kam überhaupt nicht mehr in Frage. Weitergehend in unseren Überlegungen, stellten wir schließlich noch durch besondere Versuche fest, daß zur wirksamen Verflüchtigung des

¹⁾ Verhandlungen des Naturhistor.-medizin. Vereins zu Heidelberg, N. F. 9, 84 und im Auszuge Chem. Zentralbl. 1908, I, 410.

Arsens der bisher ausschließlich benutzte Salzsäurestrom gar keine Rolle dabei spielt, sondern bei Vorhandensein der richtigen chemischen Reaktionsbedingungen die Destillation an sich den gleichen chemischen Effekt hat. Durch alle diese Beobachtungen wurden unsere Arsentrennungen praktisch ganz wesentlich verbessert, da sie jetzt in dem folgenden, höchst einfachen Destillier-Apparat ausgeführt werden konnten:



Derselbe besteht aus dem ca. $\frac{3}{4}$ l fassenden Rundkolben *a* mit dem Einschliff oder noch besser mit dem Außen-Überschliff *b*, dem 40 cm langen Liebig-Kühler *c*, der 50 ccm-Pipette *d* und der Vorlage *e* von ungefähr Litergröße. Destillieraufsatz, Kühlerrohr und Pipette hatten wir nur aus einem Stück anfertigen lassen, um recht sicher jeden mechanischen Verlust auszuschließen, die Pipette kann aber auch ebensogut in dichtem Rohranschluß an passender Stelle angefügt, desgleichen der Schliffaufsatz für sich eingerichtet werden. Unsere Methode hat vor allem den großen chemischen Vorteil, daß sowohl Destillat wie Destillationsrückstand frei von allen fremden, störenden Verbindungen bleiben. Mit dem Destillat kann auch direkt eine Titration der darin befindlichen arsenigen Säure vorgenommen werden, während im Rückstande jederzeit das unverbrauchte Hydrazinsalz, wenn es irgend welche Metallbestimmung benachteiligen sollte, leicht durch Salpetersäure zu beseitigen ist. Wir geben in dieser Mitteilung die neue Hydrazin-Methode nur in ihrer allgemeinen Ausführbarkeit an neben einer Reihe ausgewählter Analysen, um daran

die ausgedehnte Verwendungsweise des rationellen Verfahrens zu illustrieren. Bei der gleichzeitigen Bestimmung der das Arsen begleitenden Metalle haben wir eine so reiche Ausbeute an wertvollen analytischen Erfahrungen zu machen Gelegenheit gehabt, daß hierüber erst in einer demnächstigen ausführlichen Abhandlung die erforderlichen näheren Angaben geliefert werden können.

Die Arbeitsart gestaltet sich durchschnittlich folgendermaßen: Das Analysenmaterial wird mit wenig Wasser und Salzsäure¹⁾ in den Destillierkolben gespült, ein Volumen von 80—100 ccm Salzsäure (Dichte 1.19) hinzugefügt und nun mit 1 g Kaliumbromid (oder konzentrierter Bromwasserstoffsäure) nebst 3 g salzsaurem bzw. schwefelsaurem Hydrazin²⁾ versetzt. Nachdem der Destillierkolben mit dem Kühler verbunden und die Vorlage mit etwa 200 ccm Wasser beschickt worden ist, erhitzt man zum Sieden und läßt bis auf ein kleines Volumen (25—30 ccm) abdestillieren, was im Mittel eine Stunde dauert. Dabei geht alles Arsen über, wie man sich unter Umständen leicht durch eine wiederholte Destillation überzeugen kann. Die Versuche haben gezeigt, daß das Abflußrohr nicht in die Flüssigkeit der Vorlage einzutauchen braucht, womit ein Zurücksteigen des Destillates vermieden wird. Sollte man trotzdem Bedenken hegen, daß hierdurch Minimalverluste entstehen könnten, so läßt man das Endrohr durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen eintreten, dessen zweite Bohrung mit einer wasserbeschickten Péligot-Röhre in Verbindung steht. Man kann sich alsdann vergewissern, daß alles Arsen von der Flüssigkeit der Hauptvorlage aufgefangen wurde. Da es aber nicht ausgeschlossen ist, daß einmal das Destillat die Mündung des Abflußrohres erreicht, wählten wir eben die angegebene Pipettenform, welche jedes nachteilige Zurücksteigen von Destillat sicher verhindert.

Im Destillat kann man das Arsen entweder als Arsentrisulfid oder, wie wir es stets getan haben, als Magnesiumpyroarseniat bestimmen. Man spült hierzu die Flüssigkeit in eine geräumige Porzellanschale, versetzt mit 30 ccm konzentrierter Salpetersäure, dampft auf dem Wasserbade ein und fügt am Schluß noch weitere 5—10 ccm Salpetersäure hinzu. Wenn fast alle Säure verflüchtigt ist, nimmt man den

¹⁾ Die Menge der hierzu nötigen Säure richtet sich natürlich nach der chemischen Natur des arsenbegleitenden Metalles.

²⁾ Versuchsweise haben wir auch das Hydrazinhydrobromid statt des Hydrochlorids angewandt und wie es schien mit noch erhöhter Wirkung. Ob man insbesondere Hydrazinhydrochlorid oder das Sulfat nimmt, hängt wiederum von dem Verhalten der vorliegenden Metallsalzmischung ab. Die betreffenden Einzelheiten hierüber enthält unsere weiter oben in Aussicht gestellte ausführliche Abhandlung.

Salzrückstand mit Wasser auf und fällt das Arsen in bekannter Weise durch Magnesiainxtur.

Das Arsen kann auch direkt in dem Destillate nach der Methode von Györy¹⁾ titrimetrisch bestimmt werden. Hierzu wird dasselbe auf ca. 600 ccm verdünnt und unter Zusatz von einem Tropfen reiner Methylorange- (1:1000) so lange mit einer $\frac{1}{10}$ -Kaliumbromatlösung (2.785 g KBrO_3 pro Liter) versetzt, bis eine vollständige Entfärbung eintritt. Ist die Oxydation aller arsenigen Säure zu Arsensäure wirklich erfolgt, so muß nunmehr ein hinzugegebener Tropfen einer $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäure-Lösung unter erneutem Zusatz eines Methylorange-Tropfens bleibende Rotfärbung zustande bringen als endgültiger Beweis, daß keine überschüssige Bromsäure in die Flüssigkeit hineingelangte. Hatte man mit der Bromatlösung zu stark übertitriert, so verschwindet zwar die rote Farbe des Methylorange, dafür tritt aber eine deutliche Gelbfärbung durch freigewordenes Brom auf.

Auch nach erfolgter Titration kann die Lösung als Kontrolle immer noch zur Bestimmung des Arsens auf gewichtsanalytischem Wege benutzt werden, alsdann kommt aber selbstverständlich die vorhin erwähnte Gegenprobe mit $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäure in Wegfall.

Die Bestimmung des im Rückstande befindlichen Metalles gestaltet sich einfach, und der jeweilig zu wählende Gang der Analyse ist leicht zu erkennen. Substanzen, die vorteilhaft als Sulfide zu bestimmen sind, können direkt in der verdünnten rückständigen Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gefällt werden, ohne daß man das Hydrazinsalz zu zerstören braucht. Bei Substanzen, die sich durch Hydrazin zu Metall reduzieren lassen, wie Au, Ag, Cu usw. wird der Destillationsrückstand eingedampft, um die Säure zu verjagen, mit Wasser aufgenommen und alkalisch gemacht usw., wobei man direkt die Metalle erhält. Wenn sich andere Bestimmungsarten empfehlen, bei denen die Anwesenheit der Hydrazinsalze hinderlich ist, zerstört man letztere durch Eindampfen des Destillationsrückstandes mit konzentrierter Salpetersäure. Es muß aber dabei beachtet werden, daß die Zerstörung der Hydrazinsalze unter heftiger Gasentwicklung und Aufschäumen vor sich geht, so daß man die Operation in einer bedeckten Schale vorzunehmen hat.

Analysen.

I. 0.3460 g met. Antimon wurden in Königswasser gelöst, die überschüssige Säure verjagt, mit 0.2474 g As_2O_3 (durch NO_2H zuvor oxydiert) zusammengebracht und in der beschriebenen Weise behandelt.

¹⁾ Fresenius' Ztschr. für analyt. Chem. **32**, 415 [1893].

Resultat: 0.4842 g Sb_2S_3 , entsprechend 0.3458 g Antimon, und 0.3875 g $\text{As}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$, entsprechend 0.2469 g As_2O_3 .

II. 0.5330 g $\text{SO}_4\text{Cu} + 5\text{H}_2\text{O}$ und 0.3776 g (zu Arsensäure oxydierte) As_2O_3 ergaben: 0.1700 g Kupferoxyd (bestimmt nach der Hydrazinmethode), entsprechend 0.5333 g $\text{SO}_4\text{Cu} + 5\text{H}_2\text{O}$, und 0.5914 g $\text{As}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$, entsprechend 0.3769 g As_2O_3 .

III. 0.2907 g HgCl_2 und 0.5864 g (zu Arsensäure oxydierte) As_2O_3 ergaben: 0.2490 g HgS , entsprechend 0.2906 HgCl_2 , und 0.9209 g $\text{As}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$, entsprechend 0.5869 g As_2O_3 .

IV. 0.2179 g Silber wurden in Nitrat übergeführt und von 0.3205 g (zu Arsensäure oxydierter) As_2O_3 getrennt. Resultat: 0.2179 g Silber (nach der Hydrazinmethode) und 0.5037 g AsO_7Mg_2 , entsprechend 0.3210 g As_2O_3 .

V. 0.4436 g $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ wurden von 0.2232 g (zu Arsensäure oxydierter) As_2O_3 getrennt. Resultat: 0.4064 g SO_4Pb , entsprechend 0.4439 g $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, und 0.3496 g $\text{As}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$, entsprechend 0.2228 g As_2O_3 .

VI. 0.2163 g Zinn wurden in Chlorid übergeführt und mit 0.2402 g (zu Arsensäure oxydierter) As_2O_3 zusammengebracht und darauf getrennt.

Resultat: 0.2746 g SnO_2 , entsprechend 0.2163 g Sn , und 0.2401 g As_2O_3 (durch Titrieren).

VII. 0.3038 g Bi wurden in Nitrat übergeführt und von 0.2474 g As_2O_3 (zu Arsensäure oxydiert) getrennt.

Resultat: 0.3392 g Bi_2O_3 , entsprechend 0.3041 g Bi und 0.2472 g As_2O_3 (durch Titrieren).

VIII. 0.1624 g Gold wurde in Königswasser gelöst und zur Trockne eingedampft mit 0.2337 g (zu Arsensäure oxydierter) As_2O_3 zusammengebracht und darauf getrennt. Gefunden: 0.1622 g Gold (durch Fällung mit Hydrazin) und 0.3666 g $\text{As}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$, entsprechend 0.2336 g As_2O_3 .

IX. 0.2662 g Cd wurden in Nitrat übergeführt und von 0.2474 g (zu Arsensäure oxydierter) As_2O_3 getrennt. Gefunden: 0.3054 g CdO , entsprechend 0.2673 g Cd, und 0.2482 g As_2O_3 (bestimmt durch Titrierung).

X. 0.2722 g eines Präparats von $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ (dessen Gehalt an P_2O_5 zu 51.81 % bestimmt wurde) wurden von 0.3365 g As_2O_3 (zu Arsensäure oxydiert) getrennt. Gefunden: 0.2212 g $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$, entsprechend 51.82 % P_2O_5 , und 0.5272 g $\text{As}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$, entsprechend 0.3360 g As_2O_3 .

XI. 0.2298 g vanadinsaures Ammonium wurden mit 0.2474 g (zu Arsensäure oxydierter) As_2O_3 zusammengebracht und das As abdestilliert. Die Vanadinsäure wurde nach Zerstörung des Hydrazinsalzes mit MnO_4K titriert und zu 0.2298 g gefunden. Im Destillat wurden 0.3873 g $\text{As}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$ bestimmt, entsprechend 0.2468 g As_2O_3 .

Hervorheben möchten wir hier nur noch aus unseren analytischen Aufzeichnungen die Wägung des Antimons als Sb_2S_3 in einem besonderen, von uns konstruierten, geschlossenen Glas-Gooch-Tiegel mit Zu- und Ableitungsrohr für dessen Erhitzung im Kohlensäurestrom im Oval-Nickelofen¹⁾; ferner die leichte Verdampfbarkeit des

¹⁾ P. Jannasch, Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse, II. Aufl., S. 266.

Antimons auf dem Wasserbade in seiner salzsauren Lösung bei gleichzeitiger Gegenwart von Hydrazinsalzen, weil alsdann das Metall nur in der Form des Chlorürs vorliegt; weiterhin die Wägung des Quecksilbersulfids ohne vorherige Schwefelkohlenstoff-Behandlung im obigen Tiegel und endlich die vorteilhafte Fällung des Zinns mit Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd bei Vorhandensein einer reichlichen Menge von Ammoniumnitrat, sowie die sehr bequeme Ausscheidung des Silbers in natronalkalischer Lösung durch Hydrazinsulfat, nachheriger unmittelbarer Veraschung des noch feuchten Niederschlags samt Filter und Wägung als metallisches Silber, welche Silberbestimmungsmethode wir der Ausfällung als Chlorid entschieden vorziehen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, April 1910.

193. Alfred Stock: Zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen.

7. Mitteilung¹⁾: Über das sog. Phosphorpentasulfid, $P_4S_{10}(P_2S_5)$.

[Experimentell bearbeitet von Berla Herscovici.]

(Eingegangen am 4. April 1910.)

Auch das sog. Phosphorpentasulfid, obwohl seit nahezu 70 Jahren bekannt, ist bis jetzt, wie die von den verschiedenen Autoren für seinen Schmelzpunkt angegebenen Zahlen beweisen, noch niemals wirklich rein dargestellt worden. Berzelius, sein Entdecker, gewann es (1842) durch die explosionsartig verlaufende Reaktion zwischen farblosem Phosphor und Schwefel bei 100°, Kekulé (1854) durch Erwärmen von rotem Phosphor und Schwefel in einer Kohlendioxydatmosphäre, Ramme (1879) durch Erhitzen einer Schwefelkohlenstofflösung von Phosphor und Schwefel auf 210°, Dervin (1884) aus P_4S_3 und S, Isambert (1886) durch Belichten einer Lösung der letztgenannten beiden Stoffe in Schwefelkohlenstoff, Stock und v. Schönthan (1905) endlich aus einer mit etwas Jod versetzten Lösung von Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff bei 120°.

Für die Reinigung der Rohprodukte hat man meist nach dem Vorgang von V. und C. Meyer (1879) die fraktionierte Destillation

¹⁾ Vergl. die vorigen Mitteilungen über P_4S_3 und P_4S_7 (diese Berichte 48, 150 und 414 [1910]), auf welche hier, was Arbeitsmethoden, Apparate und Reinigung der Ausgangsmaterialien betrifft, verwiesen sei.