

346. Theodor Dieckmann und Siegfried Hilpert: Über die Trennung des Arsens vom Wolfram.

[Aus dem Eisenhüttenmännischen Laborat. der Technisch. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 13. Juli 1914.)

Vor einiger Zeit haben wir in dieser Zeitschrift¹⁾ ein Verfahren zur Trennung von Arsen und Wolfram durch eine Modifikation der Destillationsmethode mitgeteilt. Zunächst wurde durch zweimalige Destillation mit Kupferchlorür die Hauptmenge des Arsens übergetrieben, sodann der noch im Kolben zurückbleibende Arsen-wolframsäure-Komplex durch Kochen mit starkem Alkali zerstört, endlich wieder mit Salzsäure angesäuert und durch noch zweimal wiederholtes Kochen mit konzentrierter Salzsäure der Rest des Arsens abdestilliert. Die Methode gibt brauchbare Resultate, jedoch nur, wenn das Verhältnis von Wolframsäure zu Arsensäure nicht allzu groß wird. (Bei unseren Versuchen war das größte Verhältnis 0.2626 g WO_3 :0.0646 g As.) Außerdem ist die viermalige Destillation etwas lästig; besonders wird nach dem Zusatz des Alkali die Lösung so reich an Salzen, daß während des Eindampfens Stoßen eintritt. Wir haben deshalb versucht, die Methode zu vereinfachen, und vor allen Dingen auch dann eine Trennung zu ermöglichen, wenn es sich darum handelt, geringe Mengen von Arsen bei Gegenwart von großen Mengen Wolfram zu bestimmen, eine Aufgabe, die bei der Untersuchung von Wolframerzen nicht selten vorliegt.

Wir versuchten zunächst, die von Holthoff²⁾ unter Umgehung der Destillation angegebene Methode der Reduktion von Arsensäure durch schweflige Säure zur Trennung zu verwenden.

Nach dem Vertreiben des Überschusses wird das Arsen in der bekannten Weise mit Jod titriert. Bei Gegenwart von Wolframsäure versagte diese Methode, weil es unmöglich war, die Reduktionswirkung auf die Arsensäure zu beschränken. Wir gelangten auch nicht zum Ziel, als wir durch Zugabe von Phosphorsäure, Weinsäure, Citronensäure usw. die Wolframsäure zu schützen suchten.

Wir griffen deshalb auf die altbewährte Destillationsmethode zurück. Da es sich, wie aus unserer ersten Arbeit hervorgeht, darum handelt, den Arsen-wolframsäure-Komplex zu zerstören, verfahren wir diesmal in der Weise, daß wir zu der Mischung eine größere Menge von Phosphorsäure hinzugaben, um die Wolframsäure in einen andren Komplex überzuführen, und dann destillierten. Als Reduktionsmittel

¹⁾ B. 46, 152 [1913].

²⁾ Fr. 23, 378.

benutzten wir Kupferbromür oder auch Kupferchlorür bei Gegenwart von etwas Bromkalium (Cuprochlorid ist im Handel leichter in reinem Zustande erhältlich als das Bromid). Die Arbeitsweise war folgende: Eine Lösung von arseniger Säure von bekanntem Gehalt wurde zunächst mit Kaliumchlorat-Salzsäure oxydiert und nach dem Verjagen des freien Chlors schwach ammoniakalisch gemacht. Sodann wurden wechselnde Mengen einer neutralen Natriumwolframat-Lösung hinzugegeben und das Gemisch zur Beförderung der Komplexbildung einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nun erfolgte der Zusatz der Phosphorsäure (spez. Gew. 1.7); dabei fiel bisweilen ein weißer Niederschlag aus (Phosphorwolframsäure), der sich in Ammoniak wieder löste. Die etwas eingeengte Lösung wurde dann in den Destillationskolben übergespült und nach Zusatz des Reduktionsmittels und 150 ccm Salzsäure (1.16) destilliert. Wir benutzen zu diesen Versuchen sowohl den von Ledebur¹⁾ als auch den von Kleine²⁾ angegebenen Apparat. Der letztere Apparat ist besonders empfehlenswert, da in ihm auch bei sehr starkem Kochen ein Überspritzen der Lösung in die Vorlage nicht stattfindet. Eine Kühlung der letzteren war vollkommen entbehrlich. Die zur Titration verwandte Jodlösung war etwa $\frac{1}{20}$ -normal.

Die folgende Tabelle zeigt die Resultate:

angew. As g	WO ₃ g	H ₃ PO ₄ ccm	Jod (1 ccm = 0.001851 g As) ccm	gefunden As g	Reduktionsmittel
0.0511	—	—	27.57	0.0510	12 g Cu ₂ Br ₂
0.0511	—	—	27.60	0.0511	»
0.0511	0.42	7	27.59	0.0511	»
0.0511	0.42	7	27.60	0.0511	15g Cu ₂ Cl ₂ + 1g KBr
0.0375	0.69	10	20.26	0.0375	»
0.0093	1.4	10	5.09	0.0093	10 g Cu ₂ Br ₂
0.0559	0.07	10	30.16	0.0558	»
0.0155	0.14	10	8.37	0.0155	»
0.0396	0.50	10	21.81	0.0395	»
0.0309	0.69	10	16.64	0.0308	10g Cu ₂ Cl ₂ + 1g KBr
0.0294	2.1	12	15.83	0.0293	»

Bei allen Versuchen war das gesamte Arsen schon bei der ersten Destillation quantitativ übergegangen. Zur Kontrolle wurde nach Zusatz von 100 ccm Salzsäure stets ein zweites Mal destilliert; dabei erwiesen sich diese Destillate als vollkommen arsenfrei. Wie die Tabelle zeigt, gibt die Methode auch bei sehr stark wechselnden Mengenver-

¹⁾ Ledebur: Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien.

²⁾ Kleine: Stahl und Eisen, 24, S. 248.

hältnissen zwischen Arsen und Wolfram gute Resultate. Bei der Arsenbestimmung in Wolfram-Erzen verfährt man in folgender Weise: Das fein gepulverte Erz wird mit der sechsfachen Menge Soda unter Zusatz von etwa 1 g Natriumsuperoxyd durch Schmelzen im Platintiegel aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, die Lösung vom Rückstand abfiltriert und letzterer mit sodahaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird eingeengt, neutralisiert und unter Zugabe von 10 ccm Phosphorsäure (1.7) und ca. 150 ccm Salzsäure (1.16) destilliert, wie oben angegeben.

A n h a n g.

Die Schnelligkeit, mit der das Arsen bei Gegenwart von Kupferchlorür und Kaliumbromid übergetrieben wird, veranlaßte uns, nur einige Versuche über die Trennung des Arsens von Vanadin und Molybdän auszuführen, da aus der Literatur hervorgeht, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Molybdän- und Vanadinsäure die Entfernung der letzten Reste des Arsens Schwierigkeiten macht.

Wir fanden, daß die Trennung auch bei Abwesenheit der Phosphorsäure bei nur einmaliger Destillation gelingt, wenn als Reduktionsmittel Kupferchlorür bei Anwesenheit von Bromkalium benutzt wird.

Angew. 0.0462 g As, 0,5 g V_2O_5 , 0,7 g MoO_3 . Gef. 0.0462 g As.

347. L. Tschugaeff und M. Grigorjeff: Über Komplexverbindungen, welche zugleich Platin und Hydrazin enthalten.

[Vorläufige Mitteilung.]

[Aus dem Chemischen Laboratorium der K. Universität zu St. Petersburg.]

(Eingegangen am 6. Juli 1914.)

Zurzeit kennt man noch keine Platinverbindungen mit komplex gebundenem Hydrazin. Versucht man derartige Verbindungen in üblicher Weise z. B. durch Einwirkung von freiem Hydrazin auf lösliche Chloroplatinite in wäßriger Lösung darzustellen, so wird das gesamte Platin nach wenigen Augenblicken reduziert und als Platinschwarz ausgefällt. Hydrazin ist ja auch bekanntlich zur analytischen Abscheidung von Platin empfohlen worden.

Hydrazinhaltige Platinkomplexe lassen sich dagegen unschwer darstellen, wenn man die Gegenwart von Wasser möglichst ausschließt.

Im Folgenden sollen zunächst drei Komplexverbindungen beschrieben werden, welche nach ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften