

#### 49. L. Moser und J. Ehrlich: Die Trennung des Arsens vom Wolfram, Vanadin und Molybdän mit Methylalkohol im Luftstrome.

(Eingegangen am 19. November 1921.)

Vor nunmehr neun Jahren hat der eine von uns gemeinsam mit F. Perjatel gezeigt<sup>1)</sup>, daß man eine quantitative Trennung des dreiwertigen Arsens vom Antimon und anderen Metallen bei Wasserbad-Temperatur durch die Verflüchtigung des Arsens z. T. als Arsenigsäure-methylester, z. T. als Arsenrichlorid im Luftstrome erzielen könne. Die Scheidung des Arsens läßt sich auf diesem Wege von allen Metallen durchführen. Wegen seiner einfachen Ausführbarkeit gegenüber der Destillation im Chlorwasserstoff-Strome hat das Verfahren Eingang in die analytische Praxis und auch in den Hochschul-Unterricht<sup>2)</sup> gefunden.

##### I. Wolfram-Arsen.

Im Folgenden wurde nun versucht, das Arsen auch quantitativ vom Wolfram nach unserem Verfahren zu trennen. Diese Trennung gehört bekanntlich zu den schwierigeren analytischen Aufgaben und hat neben dem theoretischen Interesse heute wegen der Industrie der Metallfaden-Lampen auch praktische Bedeutung<sup>3)</sup>. Die Hauptursache des Mißlingens dieser Scheidung liegt darin, daß die Arsensäure mit der Wolframsäure relativ beständige Komplexverbindungen bildet, über deren Zusammensetzung noch keineswegs vollkommene Klarheit herrscht. Diese Komplexe lassen sich nach Kehrman<sup>4)</sup> wohl durch Kochen mit Natronlauge zerstören; wird dann gleich reduziert und neuerlich mit Salzsäure angesäuert, so bilden sie sich nicht wieder, und man kann die Destillation vornehmen; nachteilig ist dabei das hierdurch entstehende große Flüssigkeitsvolumen. Dieckmann und Hilpert<sup>5)</sup> drücken die Ansicht aus, daß Arsenrichlorid durch Adsorption von der Wolframsäure zurückgehalten wird. Sie zerstören erst nach Kehrman den Komplex des fünfwertigen Arsens mit der Wolframsäure, reduzieren, destillieren, unterbrechen den letzteren Vorgang, filtrieren und lösen abermals in Natronlauge zur Zerstörung der

<sup>1)</sup> L. Moser und F. Perjatel, M. 33, 797 [1912]; daselbst auch Zusammenstellung der Literatur bis zu diesem Zeitpunkte.

<sup>2)</sup> G. Vortmann, Übungsbeispiele usw., 4. Aufl., 1919, Deuticke, Wien.

<sup>3)</sup> H. Arnold, Z. a. Ch. 88, 81 [1914].

<sup>4)</sup> Kehrman, B. 20, 1813 [1887].

<sup>5)</sup> Dieckmann und Hilpert, B. 46, 152 [1913].

Oberfläche des  $\text{WO}_3$  und destillieren neuerlich. Dadurch wird das Verfahren langwierig, da die Destillation nicht in einem Zuge durchgeführt werden kann; es gibt aber nach ihren Angaben brauchbare Ergebnisse. In einer zweiten Mitteilung<sup>1)</sup> wird die Überführung der Wolframsäure in eine lösliche Komplexverbindung mit der Phosphorsäure empfohlen, was aber, wie wir zeigen werden, mit anderen Mitteln viel vorteilhafter zu bewerkstelligen ist.

Da nun auch das dreiwertige Arsen Schwierigkeiten bei dieser Trennung bietet, obgleich komplexe Verbindungen der arsenigen Säure mit der Wolframsäure nicht bekannt sind, so wurde durch Vorversuche, welche mit synthetischen Mischungen aus Natriumwolframat,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , und aus Arsenitrioxyd (Kahlbaum) ausgeführt wurden, festgestellt, daß nach unserem Verfahren besonders dann zu wenig Arsen im Destillate gefunden wurde, wenn viel  $\text{WO}_3$  und wenig Arsen vorhanden waren, diese Fehlmengen bewegten sich je nach den Versuchsbedingungen zwischen 6 und 40%<sup>2)</sup>. Auf Grund dieser Versuche neigten wir zur Annahme, daß das Arsen mechanisch zurückgehalten werde; die Wolframsäure zeigt ja große Neigung, kolloidale Lösungen zu bilden. Die Versuche ergaben weiter, daß viel mehr Arsen dann zurückgehalten wird, wenn man von Wolframat ausging statt von Wolframsäure; dieses Verhalten stimmt damit überein, daß frisch gefällte Wolframsäure einen höheren Dispersitätsgrad als das trockne Handelsprodukt hat und daher mehr Arsen zurückhalten wird als das letztere, ferner, daß mit steigenden Wolframmengen auch die im Rückstande verbliebene Arsenmenge größer wird.

Es war also notwendig, zuerst die Bildung kolloidaler Wolframsäure zu verhindern; dies konnte entweder durch Ausflockung oder Überführung in eine hochdisperse Lösung geschehen; in beiden Fällen werden dann die Adsorptionerscheinungen voraussichtlich verringert werden. Die Ausflockung der Wolframsäure erreichten wir durch Zusatz von konz. Schwefelsäure zu dem Gemisch aus Natriumwolframat und arseniger Säure; durch längeres Kochen schied sich die Wolframsäure in dichten gelben Flocken ab. Nach dem Abkühlen wurden dann unter Wasserkühlung tropfenweise 50 ccm konz. Salzsäure zugefügt, der Kolben ins Wasserbad gebracht und die Destillation im Luftstrome unter Methylalkohol-Zusatz vorgenommen.

Die Ergebnisse einiger solcher Bestimmungen waren die folgenden:

<sup>1)</sup> Dieckmann und Hilpert, B. 47, 2444 [1914].

<sup>2)</sup> Eine große Anzahl von Analysenresultaten und weitere Einzelheiten sind in der Dissertation von J. Ehrlich enthalten.

Angew.  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  0.3446 g,  $\text{As}_2\text{O}_3$  0.1522 g; gef.  $\text{As}_2\text{O}_3$  0.1475 g (— 3.09%). — Angew.  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  0.1223 g,  $\text{As}_2\text{O}_3$  0.1368 g; gef.  $\text{As}_2\text{O}_3$  0.1356 g (— 0.88%).

Die Versuche zeigen, daß die kolloidale Wolframsäure wohl weit mehr Arsen adsorbiert; immerhin bleiben aber auch mit der ausgeflockten Wolframsäure noch erhebliche Mengen von Arsen zurück; demnach verspricht dieser Weg analytisch keinen Erfolg. Nunmehr war die zweite früher genannte Möglichkeit in Betracht zu ziehen, die Wolframsäure in Lösung zu bringen, was am ehesten durch Herstellung einer löslichen Komplexverbindung zu erreichen war. Dabei war zu berücksichtigen, daß nur solche Stoffe gewählt werden durften, welche in Wasser und konz. Salzsäure leicht löslich sind, um davon genügende Mengen zusetzen zu können, ohne das Gemisch mit Wasser erheblich verdünnen zu müssen.

Es war naheliegend, zuerst an die Weinsäure, welche in der analytischen Chemie vielfach zur Herstellung löslicher Komplexe Verwendung findet, zu denken; schon Rose<sup>1)</sup> empfahl sie zur Trennung des Wolframs vom Molybdän, und später gibt Nicolardot<sup>2)</sup> an, daß man die Lösung eines Wolframates in Gegenwart von Weinsäure ansäuern könne, ohne daß Wolframsäure ausfalle, und schließlich veröffentlichten Rosenheim und Itzig<sup>3)</sup> Studien zur Aufklärung der Konstitution solcher Komplexverbindungen. Ebenso liefert die Oxalsäure lösliche Komplexe<sup>4)</sup>, und Gernez<sup>5)</sup> folgert aus dem Umstande, daß wolframsaure Salze das Drehungsvermögen von Weinsäure, Äpfelsäure, Mannit usw. beeinflussen, daß sich diese Stoffe zu chemischen Komplexen verbinden müssen. Nach Rosenheim<sup>6)</sup> sind es vor allem jene Oxy-säuren der Fettreihe, welche die OH-Gruppe in der  $\alpha$ -Stellung enthalten, und von der aromatischen Reihe nur die *o*-Oxy-säuren oder solche Oxy-säuren, welche zwei oder mehrere Hydroxylgruppen in der *ortho*-Stellung zueinander enthalten. Letzteres scheint auch für die Phenole zu gelten; so wirkt das Pyrogallol sehr leicht in obigem Sinne auf die Wolframsäure ein, während Phloroglucin nicht imstande ist, die Fällung mit Salzsäure zu verhindern.

Die ersten Versuche, welchen die obige Überlegung zugrunde lag, wurden mit Pyrogallol ausgeführt, das sich als ein im Wasser

<sup>1)</sup> Rose-Finkener, Handbuch d. analyt. Chemie, 6. Aufl., Bd. II, S. 358.

<sup>2)</sup> Nicolardot, C. r. 144, 859 [1907].

<sup>3)</sup> Rosenheim und Itzig, B. 33, 707 [1900].

<sup>4)</sup> Rosenheim, Z. a. Ch. 4, 352 [1893].

<sup>5)</sup> Gernez, C. r. 104, 783 [1887]; 105, 803 [1887]; 106, 1527 [1888]; 108, 942 [1889]; 109, 151, 769 [1889]; 110, 529, 1365 [1890]; 111, 792 [1890]; 112, 226, 1360 [1891].

<sup>6)</sup> Rosenheim, a. a. O.

und in Salzsäure außerordentlich leicht löslicher Stoff besonders hierzu eignen mußte. Bringt man eine Pyrogallol-Lösung mit einer solchen von Natriumwolframat zusammen, so entsteht zufolge der alkalischen Reaktion des Wolframates eine weingelbe Färbung, die beim Erwärmen dunkler wird; durch Zusatz von konz. Salzsäure fällt beim Erwärmen ein schwarzbrauner, flockiger Niederschlag aus, der sich in einem Säure-Überschuß mit braunvioletter Farbe löst, und es bleibt nun die Lösung auch nach langem Stehenlassen klar, wenn nur der Säure-Überschuß ein genügend großer war.

Einige orientierende Versuche, welche mit einem eingewogenen Gemisch von Natriumwolframat und arseniger Säure unter Zusatz der etwa 3-fachen Menge an Pyrogallol (gelöst in 4 ccm Wasser) nach Moser und Perjatel ausgeführt wurden, zeigten, daß nunmehr alles Arsen in die Vorlage überdestilliert werden konnte, jedoch war die im Kolben verbliebene Lösung zufolge der Abscheidung eines Niederschlages getrübt. Dieser Niederschlag war wohl arsenfrei; immerhin vermag er aber das Luftzuleitungsrohr zu verstopfen, so daß es jedenfalls vorteilhafter ist, seine Bildung zu verhindern, was durch einen von Haus aus größeren Zusatz von Salzsäure möglich ist. In der folgenden Vorschrift wurden diese Erfahrungen bereits berücksichtigt.

Die Einwage der arsenhaltigen Substanz betrage nicht mehr, als einem Gehalt von 0.2 g  $As_2O_3$  entspricht; die Menge des Wolframates kann auch eine größere sein, jedoch soll das Gesamtvolumen der Lösung höchstens 10 ccm betragen, zu welchem man an Pyrogallol im festen Zustande ungefähr die dreifache Gewichtsmenge der Einwage hinzufügt. Nach Verschließen des Kolbens und Verbindung mit der Vorlage taucht man den Kolben in ein bereits bis nahe zum Sieden erhitztes Wasserbad bis zum Halse ein, wartet, bis das Wasser kocht, leitet Luft in sehr langsamem Strome durch und läßt durch den Tropftrichter 100 ccm Salzsäure ( $D = 1.19$ ) (bei größeren Wolframingen etwas mehr) und 30 ccm reinen Methylalkohol (Sdp. 64—70°) zufließen<sup>1)</sup>. Nach einigen Minuten verstärkt man den Luftstrom und destilliert so  $\frac{1}{2}$  Stde., dann fügt man ein Gemisch von 15 ccm konz. Salzsäure und 15 ccm Methylalkohol durch den Tropftrichter hinzu, wiederholt diesen Vorgang nach  $\frac{1}{4}$  Stde. und kann nach einer weiteren Viertelstunde die Destillation beenden, deren Gesamtdauer ungefähr  $1\frac{1}{4}$  Stdn. beträgt. Das in der Vorlage befindliche Arsenrichlorid wird jodometrisch bestimmt. Die Bestimmung der Wolframsäure im Rückstande wird nach Zerstörung der organischen Substanz durch Fällung als Mercurwolframat vorgenommen.

Die Ergebnisse waren gute, wie die unten stehenden Zahlen zeigen, welche aus einer größeren Anzahl von Bestimmungen herausgegriffen wurden.

<sup>1)</sup> Während des Zinfließenlassens von Säure und Alkohol muß man mittels eines Schlauches in den Tropftrichter blasen, um den im Kolben herrschenden Druck zu überwinden.

Angew. $\text{As}_2\text{O}_3$	0.0236 g,	$\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	0.3168 g,	entspr. $\text{WO}_3$	0.2122 g
Gef.	» 0.0235 g,			»	» 0.2126 g
	(Fehler $\text{As}_2\text{O}_3 - 0.44\%$ , $\text{WO}_3 + 0.13\%$ ).				
Angew. $\text{As}_2\text{O}_3$	0.1290 g,	$\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	0.4077 g,	entspr. $\text{WO}_3$	0.2731 g
Gef.	» 0.1290 g,			»	» 0.2730 g
	(Fehler $\text{As}_2\text{O}_3 \pm 0.00\%$ , $\text{WO}_3 - 0.02\%$ ).				
Angew. $\text{As}_2\text{O}_3$	0.1500 g,	$\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	0.3243 g,	entspr. $\text{WO}_3$	0.2172 g
Gef.	» 0.1495 g,			»	» 0.2182 g
	(Fehler $\text{As}_2\text{O}_3 - 0.36\%$ , $\text{WO}_3 + 0.30\%$ ).				

Da das Pyrogallol an sich ein Reduktionsmittel ist, so kann man im Falle des Vorliegens von 5-wertigem Arsen die Reduktion desselben zur 3-wertigen Stufe vornehmen, ohne noch eines anderen reduzierenden Stoffes zu bedürfen. Nachteilig bei dem Verfahren ist die umständliche und zeitraubende Arbeit der Zerstörung des Pyrogallols. Aus diesem Grunde gaben wir uns mit dieser Lösung der Aufgabe nicht zufrieden, sondern versuchten, die Pyrogallussäure durch einen ebenfalls komplexbildenden Stoff zu ersetzen, welcher aber leichter entfernbar ist; als solcher erwies sich Oxalsäure als sehr geeignet. Die Trennung des Arsens verläuft quantitativ und die Zerstörung der organischen Substanz geht rascher vor sich. Weniger günstig gestalten sich die Ergebnisse mit Weinsäure. Bei geringen Mengen Wolframsäure ging die Trennung gut vonstatten, bei größeren Mengen ergaben sich Arsenverluste, die durch die gegen das Ende der Destillation kolloidal ausfallende Wolframsäure verursacht wurden.

Nun gingen wir zur Essigsäure über. Bei Einhaltung geeigneter Konzentrationsverhältnisse ist es in salzsaurer Lösung möglich, die Wolframsäure in Gegenwart von Essigsäure in Lösung zu halten, ja sogar gefällte  $\text{WO}_3$  wieder in Lösung bei Gegenwart von Salzsäure zu bringen. Über die Art der Einwirkung der Essigsäure auf Wolframsäure finden sich im Schrifttum nur sehr wenige und einander widersprechende Angaben. Rosenheim<sup>1)</sup> erwähnt, daß sie überhaupt nicht in Reaktion tritt, indes Zettnow<sup>2)</sup> richtig bemerkt, daß konz. Essigsäure mit einer Wolframatlösung einen weißen Niederschlag gibt, der im Überschuß der Essigsäure unlöslich ist und nach einiger Zeit gelb wird. Wir konnten feststellen, daß der weiße Niederschlag nur dann gebildet wird, wenn die Lösung sehr konzentriert ist; durch Wasserzusatz verschwindet er sofort und erinnert in dieser Hinsicht an das Auftreten eines Konzentrationsniederschlags. Damit im Widerspruch steht allerdings sein Verhalten gegen konz. Salzsäure, in welcher er

<sup>1)</sup> Rosenheim, a. a. O.

<sup>2)</sup> Zettnow, Gmelin-Kraut, Bd. I, 3, S. 734; s. a. Gmelin-Kraut, Bd. I, 3, S. 734.

ebenfalls löslich ist, denn Natriumwolframat ist darin unlöslich. Nimmt man an, daß das Essigsäuremolekül überhaupt in Reaktion tritt, so müßte sich, wie bei der Oxalsäure oder ähnlichen Stoffen, aus Analogiegründen die Carboxylgruppe daran beteiligen. Jedenfalls müßte sich, wenn diese Annahme zutreffend sein sollte, ein Verbrauch an Essigsäure quantitativ nachweisen lassen, was, wie wir feststellen konnten, nicht der Fall war. Um zu wissen, was der weiße Niederschlag eigentlich ist, mußte er selbst analysiert werden; die Untersuchung ergab, daß er aus  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$  bestand, und zwar, wie sich aus den Analysenzahlen zeigte, dieses Salz nunmehr im reineren Zustande vorlag, da die Zahlen mit den berechneten bessere Übereinstimmung zeigten, als dies bei der Einwage der Fall war. Es scheint, daß als primäre Form das in Salzsäure und in Alkohol leicht lösliche kolloide Salz entsteht, das sich dann in Berührung mit Äther in die krystallinische Form umwandelt, die in der konz. Salzsäure und in Alkohol schon weit schwerer löslich ist.

Somit waren die Angaben Zettnows richtiggestellt und ergänzt, aber damit war noch immer keine befriedigende Erklärung für das die Löslichkeit begünstigende Verhalten der Essigsäure gegeben.

Ein Beitrag zur Wirkungsweise der Essigsäure wird durch das eigentümliche Verhalten der Citronensäure erbracht. So konnten wir feststellen, daß Salzsäure in Gegenwart von Citronensäure aus Wolframatlösungen stets die schwer lösliche, gelbe Form von Wolframsäure ausfällt, die in Salzsäure vollkommen unlöslich ist; ja man kann sogar dadurch die Wolframsäure quantitativ zur Abscheidung bringen, was sonst nur durch wiederholtes Eindampfen möglich ist. Führt man denselben Versuch mit Citronensäure bei Vorhandensein von Essigsäure aus, so scheidet sich nie die gelbe, sondern die weiße, leicht lösliche Form der Wolframsäure ab. Demnach scheint die eigentümliche Wirkung der Essigsäure in der Bildung der wasserreichen Primärform der Wolframsäure, die als solche sehr reaktionsfähig ist, was sich auch durch die große Löslichkeit in Salzsäure kennzeichnet, zu bestehen.

Nachdem nun die Wirkung der Essigsäure im Hinblick auf ihre Fähigkeit, die Wolframsäure in Gegenwart von konz. Salzsäure in Lösung zu halten, aufgeklärt war, nahmen wir nun die Trennung des Arsens vom Wolfram mit guten Ergebnissen nach folgender Vorschrift vor:

Die auf ein kleines Volumen gebrachte Lösung des Wolframates (Parawolframates) und der arsenigen Säure (falls Arsensäure vorliegt, wird noch eines der gebräuchlichen Reduktionsmittel zugesetzt) wird mit 20 ccm Eis-



Angew. $As_2O_3$	0.0412 g,	$(NH_4)VO_3$	0.5219 g, entspr. $V_2O_5$	0.4027 g
Gef. $As_2S_3$	0.0514 g,			0.4020 g
(Fehler $As_2O_3$ + 0.24%, $MoO_3$ - 0.13%).				
Angew. $As_2O_3$	0.1965 g,	$(NH_4)VO_3$	0.3211 g, entspr. $V_2O_5$	0.2477 g
Gef. $As_2S_3$	0.2447 g,			0.2471 g
(Fehler $As_2O_3$ + 0.10%, $V_2O_5$ - 0.21%).				

Es ist somit möglich, das Arsen nach der Estermethode von allen Metallen quantitativ zu trennen.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß die Ursache der Arsenverluste auf die Adsorption des Arsentrichlorids durch die kolloidal ausfallende Wolframsäure zurückzuführen ist.

2. Führt man die Wolframsäure in eine hochdisperse Lösung über, was durch verschiedene organische Stoffe, am besten durch Essigsäure und konz. Salzsäure geschehen kann, so findet keine Adsorption des Arsens mehr statt und es läßt sich die Trennung des Arsens durch Destillation z. T. als Arsenigsäure-methylester, z. T. als Trichlorid vom Wolfram quantitativ vornehmen.

3. Molybdän und Vanadin lassen sich nach der Estermethode ohne jede Schwierigkeit trennen.

Wien, Laboratorium für analyt. Chemie d. Techn. Hochschule.

#### 50. L. Moser und J. Ehrlich: Die Theorie der Arsen-Destillation und eine neue Trennung des Arsens von allen Metallen im Luftstrome.

(Eingegangen am 19. November 1921.)

Es wurde in zwei Abhandlungen gezeigt<sup>1)</sup>, daß man das Arsen in dreiwertiger Form quantitativ von allen Metallen bei Wasserbad-Temperatur im Luftstrome zum Teil als Methylester, zum Teil als Trichlorid trennen könne. Die bei dieser Arbeit gewonnenen Erfahrungen führten zu der Frage, ob und wie weit denn eigentlich dem Methylalkohol bezw. dem sich bildenden Arsenigsäure-methylester die besondere Fähigkeit zukomme, die quantitative Verflüchtigung des Arsens schon bei Wasserbad-Temperatur zu bewirken, und inwieweit der Luftstrom hierbei eine Rolle spiele; aber nicht zuletzt

<sup>1)</sup> L. Moser und F. Perjatel, M. 33, 797 [1912]; L. Moser und J. Ehrlich, B. 55, 430 [1922] (voranstehend).