

|   |           |              |                            |          |
|---|-----------|--------------|----------------------------|----------|
| 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 Luftstrom.

(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 Luftstrom 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).

auch gaben Schwierigkeiten in der Beschaffung des chemisch reinen Methylalkohols den Anstoß zur Aufwerfung dieser Frage. Schließlich befaßten wir uns dann mit der Theorie der Arsen-Destillation und kamen so auf Grund theoretischer Betrachtungen und von damit im Zusammenhang stehenden Versuchen zu einem einfachen Verfahren, welches eine quantitative Trennung des Arsens als Trichlorid in salzsaurer Lösung durch bloßes Erhitzen derselben im Wasserbade unter gleichzeitiger Anwendung eines Luftstromes ermöglicht.

### I. Theoretisches.

#### A. Untersuchung über die Destillation im engeren Sinne.

Wenn wir bei der Arsen-Destillation den einfachsten Fall betrachten, so liegt ein homogenes, flüssiges Gemisch aus Arsentrichlorid, Salzsäure und Wasser vor, welches im Gleichgewicht mit demselben dampfförmigen Gemisch steht. Die Partialdrücke der drei Komponenten sind abhängig von der Temperatur, und es stellt sich für jede Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampfphasen ein. Sieht man vorerst von dem Einfluß der Hydrolyse ab, so dürfen wir sagen, daß Salzsäure und Arsentrichlorid in jedem Verhältnis mischbar sind. Fügen wir nun zu einer größeren Menge Salzsäure Arsentrichlorid zu, so wird hierdurch die Dampfspannung der Salzsäure verringert, andererseits der Gesamtdruck der entstehenden Lösung dadurch vergrößert, daß nunmehr auch Arsentrichlorid-Dampf vorhanden ist. Offenbar wird der Partialdruck des Arsentrichlorids in dem mit der Lösung im Gleichgewichte befindlichen Dampfe um so größer sein, je weniger dieser Dampf in der Gesamtflüssigkeit löslich ist; seine Löslichkeit wird aber verringert durch Erhöhung der Temperatur, und eine weitere Störung des Gleichgewichtes ist dadurch möglich, daß man diesen Dampf (neben dem Chlorwasserstoff und Wasserdampf) durch Einblasen eines Luftstromes stetig wegführt, wodurch zur neuerlichen Einstellung des Gleichgewichtes wieder Arsentrichlorid-Moleküle in Gasform übergehen müssen, bis nach einer bestimmten Zeit alles Arsentrichlorid aus der Flüssigkeit entfernt ist.

Durch Beobachtung des Verlaufes der Destillation sollte nun untersucht werden, ob und in welcher Zeit alles Arsentrichlorid überdestilliert<sup>1)</sup>. Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Mengen von

<sup>1)</sup> Der Apparat bestand aus einem weithalsigen Titrierkolben mit dreifach durchbohrtem Kautschukstöpsel; eine Bohrung trug den Tropftrichter, die zweite das Luftleitungsrohr, das auch am Kolbenboden endigte, und durch die dritte Bohrung wurde ein einfacher Destillieraufsatz gesteckt, der mit einem längeren Glasrohre die Verbindung zur Vorlage bildete. Vorgelegt

arseniger Säure (0.1—0.25 g) bei Gegenwart von 50 ccm konz. Salzsäure der Destillation unter Anwendung eines lebhaften Luftstromes unterworfen und dieser Vorgang nach je 10 Min. unterbrochen. Dies geschah derart, daß nach einer Destillationsdauer von 10 Min. der Topf mit dem kochenden Wasser unter dem Kolben weggezogen und der Luftstrom gleichzeitig abgesperrt wurde, dann sofort die Verbindung zur Vorlage gelöst, der am Destillationsaufsatz sitzende Verbindungsschlauch durch einen Glasstöpsel verschlossen und das Arsen-trichlorid in der Vorlage nach Zusatz von konz. Salzsäure mit Kaliumbromat-Lösung titriert wurde. Nach Zufügung von 20 ccm konz. Salzsäure zum Rückstand im Destillierkolben wurde dieser mit einer neuen Vorlage verbunden, im kochenden Wasserbade genau so wie früher verfahren und nach 10 Min. Destillationsdauer das Arsen wieder im Destillate bestimmt. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis der Kolbeninhalt arsenfrei war.

Tabelle I.

| Nach je 10 Min. | Gefunden in der Vorlage $As_2O_3$<br>g | Einwage $As_2O_3$<br>g | Gefunden $As_2O_3$ der Einwage<br>% | Nach je 10 Min. | Gefunden in der Vorlage $As_2O_3$<br>g | Einwage $As_2O_3$<br>g | Gefunden $As_2O_3$ der Einwage<br>% |
|-----------------|--|------------------------|-------------------------------------|-----------------|--|------------------------|-------------------------------------|
| 1               | 0.0882                                 |                        | 83.47                               | 1               | 0.1765                                 |                        | 79.08                               |
| 2               | 0.0095                                 | 0.1057                 | 8.97                                | 2               | 0.0251                                 | 0.2232                 | 11.26                               |
| 3               | 0.0061                                 |                        | 5.82                                | 3               | 0.0097                                 |                        | 4.36                                |
| 4               | 0.0020                                 |                        | 1.94                                | 4               | 0.0087                                 |                        | 3.90                                |
| Zusammen        | 0.1058                                 |                        | 100.21                              | 5               | 0.0023                                 |                        | 1.03                                |
|                 |  |                        |                                     | 6               | 0.0009                                 |                        | 0.40                                |
|                 |  |                        |                                     | Zusammen        | 0.2232                                 |                        | 100.00                              |

Die Prozentkurven von den obigen beiden Destillationen sind die voll gezeichneten Linien a, b der Figur 1, die Ordinaten geben die nach je 10' Destillationszeit im Rückstande verbliebenen Mengen an arseniger Säure in Prozenten an, die Abszissen die Zeiten in Minuten. Man sieht daraus deutlich, daß die Hauptmenge des Arsens innerhalb der ersten 10' übergeht, dann wird die in den einzelnen Zeitabschnitten übergelassene Arsenmenge immer geringer, da ja der Partialdruck des Arsen-trichlorids im Rückstande immer kleiner wird.

Berechnet man sich die in den einzelnen Zeitabschnitten zurückbleibenden Mengen von arseniger Säure, so müssen diese auf Grund der Destillationskinetik die Glieder einer abnehmenden geometrischen Reihe bilden und es müssen die beiden so erhaltenen Prozentkurven c und d stetig verlaufen.

wurde Wasser, das sich in einem 400 ccm fassenden Becherglase oder Erlenmeyer-Kolben befand.

In der Tabelle II sind die so berechneten und die tatsächlich gefundenen Zahlen der Tabelle I gegenübergestellt. Links stehen die Zahlen, welche der Einwage 0.1057 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ , rechts jene, welche 0.2232 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  entsprechen.

Tabelle II.

| Nach je<br>10 Min. | Berechnet<br>$\text{As}_2\text{O}_3$<br>g | Gefunden<br>$\text{As}_2\text{O}_3$<br>g | Nach je<br>10 Min. | Berechnet<br>$\text{As}_2\text{O}_3$<br>g | Gefunden<br>$\text{As}_2\text{O}_3$<br>g |
|--------------------|---|--|--------------------|---|--|
| 1                  | 0.0882                                    | 0.0882                                   | 1                  | 0.1765                                    | 0.1765                                   |
| 2                  | 0.01458                                   | 0.0095                                   | 2                  | 0.0369                                    | 0.0251                                   |
| 3                  | 0.00241                                   | 0.0061                                   | 3                  | 0.0077                                    | 0.0097                                   |
| 4                  | 0.00003                                   | 0.0020                                   | 4                  | 0.0016                                    | 0.0087                                   |

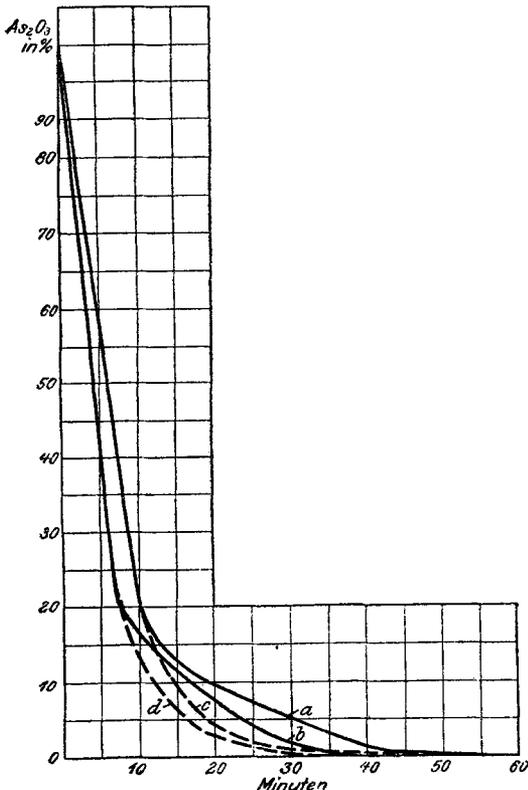


Fig. 1.

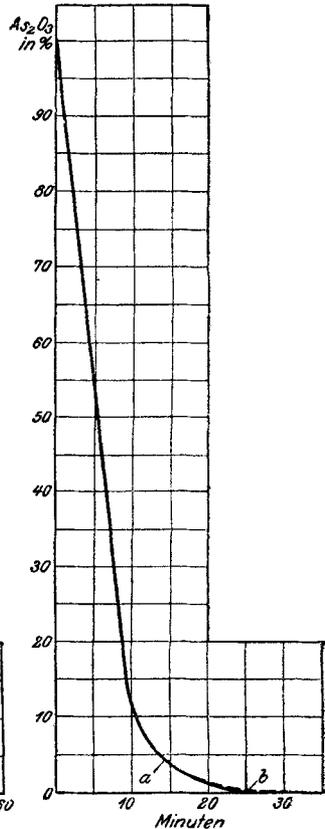


Fig. 2.

Die theoretischen Prozentkurven sind in Figur 1 gestrichelt angegeben, man sieht, daß sich diese Kurven rascher der Abszissenachse nähern und viel steiler und ohne jede Unstetigkeit verlaufen. Diese mangelnde Übereinstimmung im Verlaufe der Kurven rührt davon her, daß parallel mit der Destillation noch ein zweiter Vorgang verläuft, nämlich die Hydrolyse. Da zu Beginn der Destillation die Konzentration der H<sup>+</sup>-Ionen noch eine große ist, so tritt Hydrolyse in der ersten Phase der Destillation noch nicht auf, erst später nimmt dieser Vorgang an Stärke zu, wie sich aus dem Vergleich der Zahlen und der Kurven ergibt. Man kommt also auch auf diesem Wege zu der Auffassung, daß die Arsen-Destillation im besonderen Maße von einem Nebenvorgang, der Hydrolyse, beeinflußt wird. Wir werden später zeigen, daß man auf geeignete Weise diese störende Nebenreaktion vollkommen ausschalten und dadurch den Verlauf der Destillation nach der theoretischen Kurve erzwingen kann.

### B. Die Hydrolyse des Arsentrichlorids.

Die Hydrolyse ist eigentlich unausgesprochen das Problem, um das sich alle Arbeiten über die Arsen-Destillation drehen, von der Arbeit Emil Fischers angefangen bis heute. Hufschmidt verhinderte sie durch Einleiten von Salzsäuregas, Duoru<sup>1)</sup> gibt an, daß ein Zusatz von konz. Schwefelsäure vorteilhaft wirke, andere wieder bedienten sich sehr konzentrierter Salzsäure und setzten dieselbe während der Destillation mehrmals zu. Jannasch und Seidel<sup>2)</sup> untersuchten den Einfluß der H<sup>+</sup>-Ionen-Konzentration und stellten fest, daß es bei Verwendung einer hochkonzentrierten Säure nutzlos sei, wenn man noch Chlorwasserstoffgas einleite, da man hierdurch die Konzentration der kochenden Chlorwasserstoff-Lösung nicht wesentlich erhöhen könne. So richtig auch diese Überlegung ist, so wurde dabei doch übersehen, daß das Einleiten von Chlorwasserstoff noch eine andere Wirkung hat: Das Wegführen der Arsentrichlorid-Dämpfe ist die Hauptwirkung, welche durch den Gasstrom erzielt wird. Eine weitere Beschleunigung der Destillation des Arsentrichlorids suchte man durch den Zusatz bestimmter Stoffe zu erzielen; so wurde von M. Rohmer<sup>3)</sup> das Bromkalium vorgeschlagen, das schon Gooch und Phelps<sup>4)</sup> früher als Reduktionsmittel für das fünfwertige Arsen verwendet und dabei die Beobachtung gemacht hatten, daß hierdurch

1) Duoru, C. r. 127, 227 [1898].

2) Jannasch und Seidel, J. pr. [2] 91, 133 [1915].

3) M. Rohmer, B. 34, 33 [1901].

4) Gooch und Phelps, Z. a. Ch. 7, 123 [1894].

eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit eintrete. Die tatsächlich beschleunigende Wirkung der Bromwasserstoffsäure und ihrer Salze wurde nachher von verschiedenen Forschern bestätigt und mit Erfolg angewendet. Sie alle erklären mit Rohmer die Wirkung des Bromkaliums dadurch, daß sich bei der Reduktion der Arsensäure zwischendurch Arsenpentabromid bilde, welches seinerseits leichter reduzierbar sei, wodurch der Gesamtvorgang rascher verlaufe. So konnte Rohmer bei Zusatz von 1.5 g Bromkalium ungefähr 0.15 g arsenige Säure in 45 Min. überdestillieren, während diese Operation ohne das Salz erheblich mehr Zeit beansprucht, und es schien somit die katalytische Wirkung des Bromkaliums erwiesen. Hier muß von allem Anfang an auffallend erscheinen, daß die Menge des »Katalysators« im Verhältnis zur Menge des reagierenden Stoffes eine relativ große ist (0.15 g  $As_2O_3$  und 1.5 g KBr, also 10-mal soviel!), ein Umstand, der im direkten Widerspruch mit dem Wesen eines Katalysators steht. Weiterhin kann man sich durch einen einfachen Versuch überzeugen, daß die beschleunigende Wirkung des Bromkaliums mit der Reduktionswirkung gar nichts zu tun hat. Wir destillierten mehrmals arsenige Säure (0.12—0.20 g) bei Zusatz von Bromkalium in wesentlich kürzerer Zeit, als bei Nicht-Vorhandensein dieses Salzes; hier war also jede Reduktionswirkung ausgeschlossen, demnach mußte die Ursache der beschleunigenden Wirkung eine andere, nämlich eine physikalische, sein.

Von den physikalischen Eigenschaften des Bromkaliums fällt seine große Löslichkeit in Wasser und seine außerordentlich geringe Löslichkeit in konzentrierter Salzsäure auf. Erinnert man sich nun, daß die Destillationsgeschwindigkeit in hohem Grade von der Hydrolyse des Arsenichlorids abhängig ist, so kommt man ganz ungezwungen auf den Gedanken, gerade diese Eigenschaft des Kaliumbromids in Beziehung zu der letzterwähnten Tatsache zu bringen. Die Wirkungsweise des Bromkaliums und anderer Stoffe von ähnlicher Löslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in konz. Salzsäure läßt sich durch nachstehende Überlegung erklären. Hat man in verd. Salzsäure Arsenichlorid gelöst und fügt zu dieser Lösung Kaliumbromid zu, so wirkt dieses so, als ob in der verd. Salzsäure zwei Phasen vorhanden wären: Das Kaliumbromid löst sich zufolge seiner großen Löslichkeit in Wasser in diesem sofort auf und drängt den geringen Bruchteil der darin gelösten Arsenigsäuremoleküle heraus und in die konzentrierte Salzsäure hinein. Das erscheint zwar im ersten Augenblick etwas befremdend, ist aber nichts anderes als eine Löslichkeits-Beeinflussung oder derselbe Vorgang, wie er unter dem Namen des »Aus-salzens« schon seit langem bekannt ist.

Trifft aber diese Annahme zu, dann muß jeder andere Stoff, sofern er über die gleichen Löslichkeitseigenschaften verfügt, eine ähnliche Wirkung erzielen. Und in der Tat erreicht man mit einer großen Anzahl von chemisch ganz verschiedenen Stoffen, welche einander nur in der großen Wasserlöslichkeit und in der Schwerlöslichkeit in konz. Salzsäure ähnlich sind, eine auffallende Beschleunigung der Arsen-Destillation. Solche Stoffe sind z. B. Bariumchlorid, Bariumacetat, Natriumdiborat, Natriumbenzoat, Nitroprussidnatrium, krystallisierter Milchzucker u. a. m., wie wir durch die Durchführung von Versuchen in genau derselben Weise, wie oben beschrieben wurde, zeigen konnten. Von diesen Versuchen sollen der Kürze halber in der Tabelle III nur zwei wiedergegeben werden, und zwar wurden in der linken Kolonne bei einer Einwage von 0.1097 g  $As_2O_3$ , 1.5 g Kaliumbromid, in der rechten Kolonne bei einer Einwage von 0.1989 g  $As_2O_3$ , 1.5 g Bariumchlorid angewendet.

Tabelle III.

| Nach je<br>10 Min. | Gefunden<br>$As_2O_3$ | Gefunden<br>$As_2O_3$ | Nach je<br>10 Min. | Gefunden<br>$As_2O_3$ | Gefunden<br>$As_2O_3$ |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|
|                    | g                     | %                     |                    | g                     | %                     |
| 1                  | 0.0959                | 87.43                 | 1                  | 0.1755                | 88.24                 |
| 2                  | 0.0113                | 10.29                 | 2                  | 0.0206                | 10.36                 |
| 3                  | 0.0025                | 2.33                  | 3                  | 0.0028                | 1.41                  |
| Summe              | 0.1097                | 100.05                | Summe              | 0.1990                | 100.01                |

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß Bariumchlorid, das in konz. Salzsäure praktisch unlöslich ist (während sich Bromkalium in der Hitze doch etwas löst), noch besser wirkt als das letztere<sup>1)</sup>, und es zeigt sich nun, daß die berechnete Kurve mit der experimentell bestimmten nahezu vollständig übereinstimmt.

Aus Figur 2 ist ersichtlich, daß die theoretisch berechnete Destillationskurve b mit jener Kurve a nahezu vollkommene Übereinstimmung zeigt, welche bei Zusatz von Bariumchlorid experimentell erhalten wird. Wir sehen, daß die Hydrolyse allein die Ursache des unregelmäßigen Verlaufes der Kurven a und b war; durch den Zusatz der früher erwähnten Stoffe wurde ihr Einfluß gänzlich ausgeschaltet und gleichzeitig die Dauer der Destillation verkürzt; sie beträgt nunmehr bei einer Einwage von rund 0.2 g  $As_2O_3$  ungefähr 30 Min.

<sup>1)</sup> Noch deutlicher ist dies ersichtlich, wenn annähernd gleiche Einwagen an  $As_2O_3$  vorliegen, wie dies in der Dissertation von J. Ehrlich ausführlich gezeigt wurde.

Schließlich hatten wir noch festzustellen, ob der zugesetztem Menge des Kaliumbromids oder eines anderen Stoffes von ähnlichen Löslichkeitseigenschaften ein für den Verlauf der Arsen-Destillation entscheidender Einfluß zukomme. Wir fanden bei Verwendung der oben angeführten beschleunigenden Mittel, daß es gleichgültig ist, ob man zur wirksamen Ausschaltung der Hydrolyse 0.5 oder 3—4 g dieser Stoffe zufügt. Das ist insofern nicht auffallend, wenn man bedenkt, daß ja selbst 0.5 g KBr noch immer ein Vielfaches der eingewogenen Menge der arsenigen Säure sind, die ja selten über 0.25 g betragen dürfte, demnach noch immer hinreichend lösungsbehindernd wirken werden können. Im allgemeinen wird man das Auslangen mit 1.0—1.5 g KBr finden. Die Salze der organischen Säuren werden zwar von der Salzsäure zerlegt, aber die entstehenden freien Säuren sind darin unlöslich, während sie im heißen Wasser immerhin löslich sind. Benzoessäure und Salicylsäure sublimieren zum Teil während der Destillation und verstopfen die Röhren, Milhzucker zersetzt sich teilweise und bräunt die Flüssigkeit. Die besten Ergebnisse geben in Übereinstimmung mit der Theorie die Bariumsalze. Damit soll durchaus nicht gesagt sein, daß das Bariumchlorid dem Kaliumbromid vorgezogen werden soll; denn letzteres enthält nur Alkali-Ion, das bei der weiteren Untersuchung des Destillationsrückstandes am wenigsten störend wirkt.

Somit darf die Wirkung des Bromkaliums oder anderer Salze, die ebenfalls in Wasser löslich und in konz. Salzsäure unlöslich sind, als vornehmlich gegen die Hydrolyse gerichtet angesehen werden. In dem Maße, wie die Flüssigkeit ärmer an Chlorwasserstoff, also relativ reicher an Wasser wird, lösen sich Kaliumbromid-Moleküle im Wasser, und in einer solchen Lösung ist dann das Arsentrichlorid praktisch unlöslich, wodurch seine Hydrolyse wirksam verhindert wird. Der große Vorteil dieses Kunstgriffes, der in dem Zusatz von Bromkalium besteht, ist darin zu sehen, daß dieses Salz mit der Verarmung der Flüssigkeit an Chlorwasserstoffsäure nach und nach in Reaktion tritt, daß es deshalb als selbsttätiger Regulator, dessen Wirkung gegen die Hydrolyse gerichtet ist, aufgefaßt werden kann. Keinesfalls aber kann, wie dies bisher geschehen ist, von einer katalytischen Wirkung gesprochen werden.

Übrigens ist diese Wirkung des Bromkaliums durchaus nicht auf die Arsen Destillation allein beschränkt; so haben Strecker und Riedemann<sup>1)</sup> empfohlen, das Zinn oder das Antimon aus salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure zu destillieren, indes Strecker und Conrad<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Strecker und Riedemann, B. 52, 1935 [1919].

<sup>2)</sup> Strecker und Conradt, B. 53, 2113 [1920].

Quecksilberchlorid aus einer Schwefelsäure-Salzsäure-Lösung unter Zuhilfenahme von Bromwasserstoffsäure verflüchtigen. Nach ihrer Meinung soll sich dabei Quecksilberbromid bilden, welches gegen Schwefelsäure weniger zersetzlich sein soll; uns scheint es wenig wahrscheinlich, daß sich unter den Versuchsbedingungen bei Gegenwart von Schwefelsäure und Salzsäure das Bromid bilden kann, außerdem hat aber Mercuribromid einen höheren Siedepunkt als das Mercurichlorid, was mit der leichteren Verflüchtigung desselben im direkten Widerspruch stünde. Hier, wie in manchen anderen Fällen, dürfte wohl die oben gegebene Erklärung für die Wirkungsweise des Kaliumbromids bezw. der Bromwasserstoffsäure die einzig richtige sein.

## II. Die Trennung des Arsens von allen Metallen in salzsaurer Lösung im Luftstrome.

1. Apparatur: Dieselbe ist sehr einfach, ein weithalsiger Kolben von 300 ccm Inhalt wird mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. Eine Bohrung dient zur Aufnahme des Luftpfeiles; in die zweite Bohrung wird ein durch einen Glasbahn abschließbarer Tropftrichter und in die dritte ein einfacher Kugelaufsatz gesteckt, der mittels eines längeren (etwa 60 cm) Glasrohres die Verbindung zur Vorlage vermittelt. Ein Becherglas von 400 ccm Inhalt dient als Vorlage, es wird mit 250 ccm Wasser beschickt und während der Destillation durch fließendes Wasser gekühlt. An das Luftpfeilrohr wird ein Kautschukschlauch mit Schraubensquetschhahn gesteckt, die Luft braucht nicht besonders getrocknet zu werden, sie wird einem Gasometer entnommen und durch einen mit konz. Schwefelsäure beschickten kleinen Blasenähler geleitet. Von Wichtigkeit ist, daß das Destillierrohr bis zum Boden des Becherglases reicht und unten etwas verengt ist.

2. Durchführung der Destillation: 0.15—0.25 g  $As_2O_3$  werden in 50 ccm Salzsäure ( $D = 1.19$ ) im Destillierkolben gelöst und dieser nach Aufsetzung des Stöpsels sofort bis zum Hals in ein kochendes Wasserbad gebracht, während gleichzeitig ein sehr lebhafter Luftstrom durch die Flüssigkeit geschickt wird. In Zeitabschnitten von 10 Min. werden je 20 ccm konz. Salzsäure durch den Tropftrichter zufließen gelassen; nach 40—60 Min. wird die Destillation unterbrochen und das Arsenichlorid in der Vorlage am einfachsten nach Györi mit  $\frac{1}{10}$ -KBrO<sub>3</sub>-Lösung, unter Verwendung von Methylorange als Indicator, jodometrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt.

Aus der Tabelle IV ist ersichtlich, daß man sowohl sehr kleine Mengen arseniger Säure, wie auch solche bis zu 0.28 g quantitativ auf diese Weise bestimmen kann. Die Bestimmung des  $As^{+++}$ -Ions in der Vorlage mit Kaliumbromat ist hier ganz besonders zu empfehlen, weil die Vorlagenflüssigkeit gerade die für die Titration richtige  $H^+$ -Ionen-Konzentration aufweist.

Tabelle IV.

| Einwage<br>As <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>g | Verbraucht<br>KBrO <sub>3</sub><br>ccm | Gefunden<br>As <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>g | Fehler<br>As <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% |
|--|--|---|---|
| 0.0031   | 0.6                                    | 0.0031  | ± 0.0   |
| 0.0321   | 7.9                                    | 0.0321  | ± 0.0   |
| 0.1243   | 24.2                                   | 0.1244  | + 0.09  |
| 0.1576   | 30.7                                   | 0.1574  | - 0.13  |
| 0.2815   | 54.35                                  | 0.2813  | - 0.07  |

1 ccm KBrO<sub>3</sub> = 0.00513 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Die Arbeitsweise bei Verwendung des Bromkaliums (Zusatz davon etwa 1.5 g) ist genau dieselbe; nur genügt es dann, 2- bis höchstens 3-mal je 20 ccm Salzsäure zuzusetzen, und es dauert die Destillation dann nur 30 bis höchstens 40 Min. Unbedingt notwendig ist dieser Zusatz nicht, denn es wird die Hydrolyse, wie obige Analysenergebnisse zeigen, auch so praktisch vollkommen verhindert, jedoch ist es vorteilhaft, trotzdem mehrmals HCl zuzufügen, damit die Flüssigkeitsoberfläche nicht zu klein wird.

Hat man Arsensäure vorliegen, so wird die Reduktion mit einem der gebräuchlichsten Reduktionsmittel, wie Ferrosulfat, Hydrazinsulfat oder auch mit Bromkalium allein vorgenommen und genau so, wie früher angegeben, verfahren.

### 3. Die Trennung des Arsens vom Antimon und vom Zinn.

Tabelle V.

| Einwage<br>g   | Gefunden                            |                                     | Berechnet<br>Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub><br>g | Fehler<br>Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub><br>As <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|
|  | Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub><br>g | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>g |  |   |
| 0.2630 C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> KSb }<br>0.0561 As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } | 0.1327                              | 0.0562                              | 0.1332   | { - 0.19<br>+ 0.10  |
| 0.4126 C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> KSb }<br>0.1267 As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } |                                     |                                     |  | 0.2080  |
| 0.7135 C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> KSb }<br>0.1845 As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } | 0.3611                              | 0.1844                              | 0.3613   |   |

### 4. Die Trennung des Arsens von den anderen Metallen.

Wir führten so die Trennung des Arsens vom Blei, Kupfer, Zink, Barium, Vanadin und Molybdän mit gutem Erfolg durch. Auch Quecksilber läßt sich bei Wasserbadtemperatur quantitativ vom Arsen scheiden. Bei der Trennung vom Wolfram gingen wir

so vor, wie dies ausführlich in der voranstehenden Arbeit beschrieben wurde.

Tabelle VI.

| Einwage                                 | Gefunden |                                | Fehler<br>Sn<br>As <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% |
|---|----------|--------------------------------|---|
|   | Sn       | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |   |
| g                                       | g        | g                              |   |
| 0.2212 Sn                               | 0.2212   | 0.0678                         | { — 0.09  |
| 0.0678 As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } |          |                                |   |
| 0.1568 Sn                               | 0.1566   | 0.1644                         | { — 0.13  |
| 0.1645 As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } |          |                                |   |

Die Fällung des Sn<sup>++</sup>-Ions geschah als SnS<sub>2</sub> und die Wägungsform war SnO<sub>2</sub>. Man sieht, daß sowohl die Trennung vom Antimon, wie auch jene vom Zinn eine vollständige ist.

Wie aus den angeführten Analysenbeispielen zu ersehen ist, kann man nach diesem einfachen Verfahren alle Metalle vom Arsen trennen. Die Vorteile desselben gegenüber den sonst üblichen Destillationsverfahren sind die folgenden: Die Destillation bedarf keiner Beaufsichtigung; da im Wasserbade gearbeitet wird, gerät die Flüssigkeit nicht ins Sieden und wird bei dieser Temperatur niemals Antimon im Destillat gefunden; der Luftstrom sorgt für den regelmäßigen Verlauf des ganzen Vorganges und verhindert ein Zurücksteigen der Vorlagenflüssigkeit; man erspart das umständliche Entwickeln von Chlorwasserstoffgas nach Fischer-Hufschmidt und den teuren Methylalkohol nach der Ester-Methode. Die Dauer einer Destillation beträgt durchschnittlich 40 Min. und kann durch den Zusatz von Bromkalium auf 30 Min. verkürzt werden.

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