

nium oder Zink beigemischt, aber das Magnesium ist in ihm so angereichert, daß man durch einmaliges Lösen und Fällen mit Schwefelammonium eine vollständige Trennung erreichen kann. Dieses vom Staatlichen Materialprüfungsamt in Berlin benutzte Verfahren wurde von Dornauf und mir als vorzüglich befunden, hat sich im Laboratorium der Metallbank in Frankfurt a. M. dauernd bewährt und wird neuerdings im Gegensatz zu der Tartrat-Phosphat-Methode auch aus dem Laboratorium des Siemens-Konzerns empfohlen<sup>9)</sup>.

### 368. Friedrich L. Hahn und Hans Wolf: Die Trennung von Arsen und Antimon durch Destillation.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

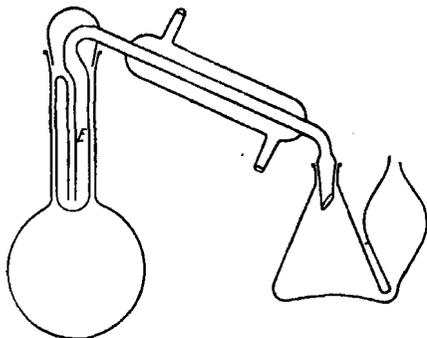
(Eingegangen am 16. September 1924.)

Trotz zahlreicher und sehr sorgfältiger Untersuchungen, die über den vorliegenden Gegenstand ausgeführt wurden, scheint eine recht wichtige Frage noch nicht mit Sicherheit entschieden, nämlich ob es möglich ist, das gesamte Arsen abzudestillieren, ohne daß ein Gas durchgeleitet oder die Operation zum Nachgießen von neuen Mengen starker Salzsäure unterbrochen wird, ohne ferner Substanzen zuzufügen, die eine maßanalytische Bestimmung des Arsens unmittelbar nach der Destillation hindern (Thionylchlorid). Die Durchsicht gerade der neueren Literatur könnte zu der Ansicht führen, daß es nicht möglich sei, unter diesen Bedingungen sicher alles Arsen abzutreiben und sicher alles Antimon zurückzuhalten; aber Beobachtungen im analytischen Praktikum und theoretische Überlegungen führten zu der Vermutung, daß das Mitgehen von Antimon nicht in der Methode an sich und den Eigenschaften der beiden Chloride begründet sei, sondern an einer Unvollkommenheit der verwendeten Apparatur bzw. mangelnder Vorsicht bei der Destillation liegen müsse. Es schienen sich nämlich stets dann besonders große Mengen Antimon im Destillat zu finden, wenn der Destillierkolben mit großer tiefstehender Flamme erhitzt wurde, und es lag die Vermutung nahe, daß dann aufspritzende Teile der Lösung an der oberen überhitzten Kolbenwand rasch eintrockneten, wobei das in ihnen enthaltene Antimonchlorid verdampfte und nun natürlich durch den lebhaften Dampfstrom mitgeführt wurde. Während es in der Tat, solange der Destillationskolben auf einem Drahtnetz (mit oder ohne Asbestbelag) stand, nicht möglich war, aus dem Destillat irgendeine Fraktion herauszufangen, die völlig frei von Arsen und noch frei von Antimon war (meist enthielten einige Kubikzentimeter Destillat das eine wie das andere), konnte eine solche metall-freie Fraktion stets erhalten werden, wenn der Kolben gut anschließend in die Öffnung einer starken Asbestpappe eingepaßt war<sup>1)</sup> und während der ganzen Destillation mit einer kleinen, dicht unter dem Kolben befindlichen Flamme so erhitzt wurde, daß nur der von der Flüssigkeit bedeckte Raum von der Flamme erwärmt werden konnte. Allerdings erfordert die Destillation unter diesen Bedingungen recht große Sorgfalt und lange Zeit. Dagegen kann man das gesamte Arsen

<sup>9)</sup> Fetkenheuer u. Konarsky, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern 3, 1119 [1924].

<sup>1)</sup> Gelegentlich, z. B. bei Treadwell (Lehrbuch), findet man diese Anordnung gezeichnet, offenbar aber ohne daß ihr grundsätzliche Bedeutung beigemischt wird.

ohne jede Vorsicht in ganz kurzer Zeit abdestillieren, wenn man einen Kolben mit Destillier-Einsatz verwendet, der etwa verdampfendes Antimon zurückhält. Eine sehr zweckmäßige Apparatur zeigt die folgende Abbildung.



Der Destillier-Einsatz E ist mit (nicht mitgezeichneten) Glasringen gefüllt, die alles Überspritzende sicher zurückhalten. Es empfiehlt sich, die Vorlage durch Einstellen in ein größeres Gefäß mit Wasser gelinde zu kühlen; Eiskühlung ist nicht nötig. Titriert wird unmittelbar in der Vorlage. Die gleiche Anordnung ist zu äußerst raschem und genauem Übertreiben von Ammoniak vorzüglich geeignet. Der Apparat (D.-R.-G.-M.) wird mit normalisierten Schliffringen, so daß Ersatzteile unmittelbar passen, von Otto E. Kobe in Marburg geliefert.

Gegenüber dieser technischen Neuerung treten alle bisher so sorgfältig beobachteten Reaktionsbedingungen in ihrer Wichtigkeit stark zurück. Als Reduktionsmittel wurde bei unsern Versuchen durchweg Hydrazinsulfat verwandt. Zur Erleichterung der Destillation wurden dagegen die verschiedensten Stoffe, wie Kaliumbromid, Bariumchlorid, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid zugegeben. Im Gegensatz zu der Annahme von Moser<sup>2)</sup>, daß solche Stoffe wirksam sind, die sich in Wasser leicht, in konz. Salzsäure nicht lösen, zeigte es sich, daß auch die letzten beiden ausreichen, um ein leichtes und restloses Destillieren des Arsens zu ermöglichen.

Zu den Versuchen wurden folgende Lösungen verwandt. Arsen:  $\frac{1}{10}$ -As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ungefähr 2.5-n. Salzsäure; Antimon:  $\frac{1}{10}$ -Brechweinstein in gleicher Salzsäure; Brom:  $\frac{1}{10}$ -Br in n-KBr; Bromat:  $\frac{1}{10}$ -KBrO<sub>3</sub>; Indikator: Indigocarmin.

Im Laufe der Versuche ergab sich, daß trotz des starken Salzsäure-Gehaltes die Arsen-Lösung sich allmählich oxydierte. Wir wurden dadurch darauf aufmerksam, daß die (ohne Antimon-Zusatz) destillierte Lösung mehr Brom verbrauchte als die nicht destillierte, und konnten als Ursache hierfür die allmähliche Oxydation der Arsen-Lösung sicherstellen, da wir die Brom-Lösung von Anfang an dauernd mit der Arsen-Lösung und von Zeit zu Zeit auch mit festem Arsentrioxyd überprüft hatten. Später wurde dann zum Titrieren die beständige Bromat-Lösung benutzt.

Bei den Versuchen mit der üblichen Apparatur (Kolben auf einem Drahtnetz) ergab schon die Prüfung mit Schwefelwasserstoff, daß kein Teil des Destillates völlig metallfrei war. Von den Versuchen, bei denen der Kolben in die Öffnung einer Asbestplatte eingebaut war und die alle ungefähr den gleichen Verlauf zeigten, sei der folgende angeführt: Angewandt wurden je 25 ccm Arsen- und Antimon-Lösung, 1 g Kaliumbromid, 3 g Hydrazinsulfat, 75 ccm konz. Salzsäure. Vorher war festgestellt worden, daß die vorhandene Arsen-Menge 25.30 ccm Brom-Lösung verbrauchte. Vom Destillat verbrauchten die ersten 60 ccm 25.24 ccm Brom,

die nächsten 10 „	0.18 „	„
„ „ 10 „	0.09 „	„
zusammen 80 „	25.51 ccm Brom,	

<sup>2)</sup> B. 55, 442 [1922].

und weiterhin aufgefangene  $3 \times 10$  ccm nur je 1 Tropfen (zur Zerstörung des Indicators erforderlich). Der Mehrverbrauch von 0.21 ccm für die ersten, offensichtlich bis zuletzt arsen-haltigen 80 ccm Destillat erklärt sich dadurch, daß bei der 3-maligen Titration die 3-fache Menge Indicator zerstört werden mußte. Man sieht also, daß die Destillation mit dieser Apparatur durchgeführt werden kann. Allerdings betrug die Destillationsdauer bis zu Übergehen der nötigen 80 ccm Destillat fast 2 Stunden. Destilliert man schneller, so besteht wieder die Gefahr, daß Antimon übergerissen wird.

#### Versuche mit Destillier-Einsatz.

Ohne Antimon: Angewandt wurden 25 ccm Arsen-Lösung, 3 g Hydrazinsulfat, 1 g Kaliumbromid (oder Bariumchlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid). Die Versuche ergaben, daß die ersten 80–90 ccm Destillat stets das gesamte Arsen enthielten. Dies wurde dadurch nachgewiesen, daß diese Menge Destillat genau die gleiche Menge Brom bzw. Bromat verbrauchte, wie die nicht destillierte Arsen-Lösung (solange jede Arsen-Lösung frisch, also noch nicht teilweise oxydiert war), ferner dadurch, daß bei Fortsetzung der Destillation, auch wenn erneut konz. Salzsäure zugegeben wurde, die weiter übergehenden Destillat-Mengen kein Brom mehr verbrauchten.

Trennung von Arsen und Antimon: Es wurden ohne jede Vorsicht in etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. 80–90 ccm überdestilliert; diese enthielten, wie am Brom-Verbrauch gemessen wurde, das gesamte Arsen. Dann konnten noch beträchtliche Mengen (30–40 ccm) überdestilliert werden, ohne daß das Destillat Brom entfarbte. Bemerkenswert war, daß das Antimon in den meisten Fällen gar nicht bis ins Innere des Destillier-Einsatzes eindrang; offenbar wurde es schon an der großen äußeren Oberfläche des Einsatzes kondensiert.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über den Verlauf von drei normalen Destillationen. Angewandt wurden: je 50 ccm Arsen- und Antimon-Lösung, 100 ccm 36-proz. Salzsäure, 1 g Kaliumbromid, 3 g Hydrazinsulfat.

In Spalte 1 gibt die erste Zahl die Zeit vom Beginn des Anheizens bis zum Abfallen des ersten Destillat-Tropfens, die folgenden die Zeiten, in denen die in Spalte 2 angegebenen Destillat-Mengen übergingen, Spalte 3 den Bromat-Verbrauch für diese Mengen. Nach der durch den horizontalen Strich angedeuteten Menge wurde der Kolben geöffnet, 75 ccm Salzsäure zugegeben und nochmals destilliert; die erste Zeit ist dann wieder die Anheizdauer (bis zum ersten Tropfen Destillat). Der Bromat-Verbrauch der reinen Arsen-Lösung betrug 25.10 ccm.

Versuch 1				Versuch 2				Versuch 3			
1 Zeit		2 Destillat	3 Bromat	1 Zeit		2 Destillat	3 Bromat	1 Zeit		2 Destillat	3 Bromat
Min.	Sek.	ccm	ccm	Min.	Sek.	ccm	ccm	Min.	Sek.	ccm	ccm
3	50	—		3	20	—		4	20	—	
12	50	100	25.11	13	00	90	25.11	11	30	80	25.09
1	50	10	1 Tropfen	1	30	10	1 Tropfen	2	10	10	1 Tropfen
2	30	10	„	2	00	10	„	2	40	10	„
2	40	10	„	2	55	10	„	2	40	10	„
								2	40	10	„
3	50	10		2	50	10					
2	40	10	„	2	00	10	„	2	05	10	„
2	30	10	„	2	05	10	„	2	45	10	„
1	50	10	„	2	00	10	„				
2	40	10	„	2	55	10	„				