

Die Trennung des Arsens vom Antimon und anderen Metallen mit Methylalkohol im Luftstrom

von

L. Moser und F. Perjatel.

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.¹

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Mai 1912.)

A. Historisches.

Die große Flüchtigkeit des Arsenrichlorids ist schon seit langem bekannt und bot den Anlaß zur Ausarbeitung verschiedener Trennungsvorgahren des Arsens von den anderen Elementen. Der erste, der von dieser Eigenschaft der Arsenstufe in analytischer Hinsicht Gebrauch machte, war Schneider,² der das Arsen von anderen Stoffen bei Gegenwart von Natriumchlorid und Schwefelsäure als Trichlorid durch Destillation trennte. Fast gleichzeitig veröffentlichte auch A. Fyfe³ ein Verfahren, das sich nur unwesentlich von dem von Schneider ausgearbeiteten unterschied. G. J. van Kerckhoff⁴ prüfte anläßlich einer forensischen Untersuchung die beiden Methoden und kam auf Grund von durch analytische Daten belegten Versuchen zur Anschauung, daß der Rückstand stets arsenhaltig

¹ Zum geringeren Teile wurde die Arbeit auch in dem Laboratorium des k. k. Lehrmittelbureaus in Wien ausgeführt.

² Schneider, Pogg. Ann., 85, 433 (1852).

³ A. Fyfe, Journ. f. prakt. Chemie, 55, 103 (1851).

⁴ G. J. van Kerckhoff, 56, 395 (1852).

sei, selbst dann, wenn man die Destillation 3 Stunden und darüber hinaus fortsetzte. Durch das lange Kochen wird die ursprünglich sehr konzentrierte Salzsäure verdünnt, es tritt partielle Hydrolyse des Arsentrichlorids ein und dadurch wird die Flüchtigkeit des Rückstandes sehr gering.

Dieser Umstand wurde von E. Fischer¹ richtig erkannt und dadurch teilweise behoben, daß er die Destillation mehrmals unterbrach und Salzsäure hinzufügte. Weiter wurde von ihm die Feststellung gemacht, daß das Arsen nur als dreiwertiges Element in salzsaurer Lösung flüchtig sei, nicht aber dann, wenn es als Arsensäure vorliege. Da nun beim gewöhnlichen Analysengange fast stets pentavalentes Arsen vorhanden ist, so empfahl Fischer Ferrochlorid als geeignetes Reduktionsmittel und gestaltete hierdurch das Verfahren zu einem allgemeineren. Die Bestimmung des Arsens im Destillat erfolgt dann auf gewichtsanalytischem Wege mit Schwefelwasserstoff oder jodometrisch nach Neutralisieren mit Natriumbicarbonat. Nach Fischer genügt schon eine einmalige Destillation, wenn die Menge des Arsens nicht mehr als 0·01 g beträgt, bei größeren Mengen muß die Operation nach Zugabe von Salzsäure mehrmals wiederholt werden und dauert durchschnittlich 4 Stunden. Sind größere Mengen Antimon oder Zinn vorhanden, so geht etwas von diesen Metallen in das Destillat und es muß daher eine zweite Destillation ausgeführt werden.

Hufschmidt² machte die Beobachtung, daß der Rückstand trotzdem häufig etwas Arsen enthielt und empfahl auf Grund von Versuchen, die Destillation im Chlorwasserstoffstrom nach vorhergegangener Sättigung der arsenhaltigen Lösung in der Kälte mit diesem Gase vorzunehmen. Seine Modifikation hat den Vorteil, daß ein Unterbrechen der Destillation fortfällt und dieselbe, zufolge vollständiger Ausschaltung der Hydrolyse des Arsentrichlorids, in kürzerer Zeit beendet werden kann. Das Verfahren gibt im allgemeinen gute Resultate, es kann jedoch geschehen, daß sich auch etwas Antimon im Destillate vorfindet. Das ist meist dann der Fall, wenn zufolge

¹ E. Fischer, Berl. Ber., 13, 1778 (1880).

² Hufschmidt, Berl. Ber., 17, 2245 (1884).

zu langen Erhitzen die Flüssigkeit im Destillierkolben konzentrierter wird, wobei ihr Siedepunkt ansteigt und mithin der Anlaß zur Verflüchtigung von Antimontrichlorid gegeben ist. Trotzdem gilt dieses Verfahren heute noch als das klassische zur Trennung der beiden Elemente.

Die weiteren Abänderungsvorschläge, welche von den folgenden Autoren gemacht wurden, beziehen sich nun bloß auf die Wahl des Reduktionsmittels und sind daher für das Wesen der Sache von geringerer Bedeutung. So wenden Classen und Ludwig¹ Ferrosulfat oder das Mohr'sche Salz an, während Gooch und Hodge² vorerst Jodkalium und in einer späteren Mitteilung³ Bromkalium als Reduktionsmittel empfehlen.

M. Rohmer⁴ machte die Angabe, daß die schweflige Säure ein sehr geeignetes Mittel zur Reduktion der Arsensäure sei, wenn man der Lösung anfangs etwas Bromwasserstoffsäure zufügt. Es dürfte sich unter diesen Bedingungen Arsenpentabromid bilden, welches noch leichter reduzierbar ist als das Chlorid. Die Methode von O. Piloty und A. Stock⁵ basiert auf der Beobachtung, daß aus einer kochenden Arsenlösung, mag diese nun in drei- oder fünfwertiger Form vorliegen, bei gleichzeitigem Einleiten von Schwefelwasserstoff und Salzsäuregas sich kein Arsensulfid ausscheidet, sondern sich alles Arsen als Trichlorid verflüchtigt und in der eisgekühlten Vorlage durch den Schwefelwasserstoff gefällt wird. In diesem Falle wird also Schwefelwasserstoff als Reduktionsmittel verwendet. Dieses Verfahren gibt zwar gute Resultate, ist aber in seiner Ausführung ziemlich umständlich und besitzt auch den Nachteil, daß das Arsen nicht auf maßanalytischem Wege bestimmt werden kann.

P. Jannasch und E. Heimann⁶ schlugen das Hydrazinsulfat als Reduktionsmittel vor und arbeiten nach ihren ersten

¹ Classen und Ludwig, Berl. Ber., 18, 1111 (1885).

² Gooch und Hodge, Am. Journ. Sc. Sill. [3], 47, 382 (1893).

³ Gooch und Phelps, Zeitschr. für anorg. Chemie, 7, 123 (1894).

⁴ M. Rohmer, Berl. Ber., 34, 33 (1901).

⁵ O. Piloty und A. Stock, Berl. Ber., 30, 1649 (1897).

⁶ P. Jannasch und E. Heimann, Verh. des naturh.-med. Vereines Heidelberg. N. F., 9, 84 (1907).

Angaben im Salzsäurestrom. In einer späteren Mitteilung¹ machen sie die Bemerkung, daß die Reduktion gegen Ende sehr träge verlaufe und für die Bestimmung eine durchschnittliche Destillationszeit von 2 bis 3 Stunden, in manchen Fällen sogar eine Doppeldestillation erforderlich sei. Sie setzten zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, wie dies schon von Rohmer empfohlen wurde, etwas Bromkalium hinzu und konnten dadurch die Dauer der Destillation auf eine Stunde beschränken. Weiterhin konnten sie zeigen, daß unter den von ihnen gewählten Arbeitsbedingungen die Operation auch ohne Chlorwasserstoffstrom quantitativ verlaufe. Dies scheint uns der Hauptvorteil ihrer Methode zu sein, denn das Arbeiten mit gasförmiger Salzsäure und die richtige Regulierung des Gasstromes bietet besonders dem Anfänger, wie der eine von uns auf Grund mehrjähriger Laboratoriumserfahrung feststellen kann, stets gewisse Schwierigkeiten. Die von ihnen gegebenen Analysenergebnisse beziehen sich auf die Trennung von verschiedenen Metallen und können als sehr gute bezeichnet werden, so daß das Verfahren wegen der Einfachheit seiner Ausführung vor den früher angeführten entschiedene Vorzüge aufzuweisen hat.

Auch den Methylalkohol hat man schon herangezogen, um als Reduktionsmittel für die Arsensäure im Chlorwasserstoffstrom Verwendung zu finden. Die Erfahrungen über diesen Gegenstand sind von C. Friedheim und P. Michaelis² in einer Arbeit niedergelegt worden, in welcher sie die Arsensäure von Vanadin, Wolfram und Molybdän trennen. Über die Möglichkeit einer Scheidung des Arsens von den ihm nahestehenden Elementen findet sich keinerlei Erwähnung.

Schließlich müssen wir der Vollständigkeit halber noch eines Verfahrens gedenken, das von H. Cantoni und J. Chautems³ erdacht wurde. Nach ihnen soll die Flüchtigkeit des Arsenigsäuremethylesters schon bei gewöhnlicher Temperatur eine so große sein, daß durch das bloße Vorbeiführen eines Luftstromes über die Flüssigkeitsoberfläche eine quantitative

¹ P. Jannasch und T. Seidel, Berl. Ber. 43, 1218 (1910).

² C. Friedheim und P. Michaelis, Berl. Ber., 28, 1414 (1895).

³ H. Cantoni und J. Chautems, Zentralblatt 1905, I, 1481.

Abscheidung des Arsens bewerkstelligt werden kann. Nach ihrer Vorschrift bringt man die mit Methylalkohol versetzte Lösung von arseniger Säure in konzentrierter Salzsäure in einen Destillierkolben, verbindet diesen mit einem Kühler, dessen anderes Ende in eine Lösung von Natriumhydroxyd eintaucht, welche sich in einem Erlenmeyerkolben befindet. Durch den Kork des Destillierkolbens wird ein Lufteinleitungsrohr so eingeführt, daß es wenige Millimeter nahe dem Flüssigkeitsniveau mündet und mit dem Fallen der Flüssigkeitsoberfläche immer wieder nachgeschoben werden kann. Ist nun der Luftstrom einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur durchgeleitet worden, so soll sich keine Spur Arsen mehr im Rückstand vorfinden, während eine Antimonverbindung unter diesen Bedingungen nicht flüchtig ist.

Die Verfasser bringen für die Richtigkeit ihrer Beobachtung weder Beleganalysen noch sonstige genauere Angaben. Da der Siedepunkt des Arsenigsäuremethylesters bei 128° liegt, so scheint es recht unwahrscheinlich, daß unter diesen Versuchsbedingungen alles Arsen als Ester bei Zimmertemperatur ins Destillat übergeht. Aus diesem Grunde haben wir drei Versuche nach ihren Angaben ausgeführt, welche zu folgenden Resultaten führten:

	Einwage	Gefunden	Dauer der
	As_2O_3	As_2O_3	Destillation
Versuch 1	0·2184 g	0·0197 g	1 Stunde
» 2	0·2045	0·0190	1½ Stunden
» 3	0·2278	0·0264	2 Stunden

Das Arsen wurde im Destillate nach Ansäuern mit Salzsäure als Sulfid gefällt und gewogen. Unsere Versuche beweisen, daß auf diese Weise nur geringe Mengen Arsen verflüchtigt werden können, so daß das Verfahren in dieser Form völlig unbrauchbar ist.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, wie die eben beschriebene Methode zu einer brauchbaren ausgestaltet werden kann. Es wurde im Prinzip so vorgegangen, daß eine Verflüchtigung des Arsens in salzsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur in Gegenwart von Methylalkohol im Luftstrom durchgeföhrt wurde. Der leitende Gedanke bei der Ausarbeitung

des nachstehenden Verfahrens war der, daß eine Vereinfachung der Fischer-Hufschmidt'schen Methode unter Berücksichtigung der beiden Oxydationsstufen des Arsens durch Hinweglassung des Salzsäurestromes zu erzielen sei. Ferner war festzustellen, inwieweit Methylalkohol unter diesen Bedingungen als Reduktionsmittel wirke und welche Rolle derselbe bei der Destillation inne hat.

B. Experimenteller Teil.

a) Apparat.

Die für die Durchführung dieses Verfahrens notwendige Apparatur wurde im wesentlichen der Anordnung nachgebildet, wie sie von C. Thaddeeff¹ für die Bestimmung der Borsäure als Methyl ester beschrieben worden ist. Sie besteht aus einem weithalsigen Kolben von 300 cm^3 Inhalt, der mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen wird. Eine Bohrung dient zur Aufnahme des Lufteinleitungsrohres, das vorteilhaft etwas länger nach oben genommen wird, damit nicht ein Hinausschleudern der Flüssigkeit bei größerer Dampfspannung zu befürchten ist; in die zweite Bohrung wird ein durch einen Glashahn abschließbarer Tropftrichter und in die dritte ein einfacher Kugelaufsatz eingesetzt. Dieser Destillieraufsatz hat die Aufgabe, ein rein mechanisches Mitreißen von anderen Chloriden vollkommen zu verhindern. An das Rohr des Aufsatzes wird mittels Schlauchverbindung ein 60 cm langes, an einem Ende gebogenes Glasrohr angesetzt, das mit einem Becherglase von 400 bis 500 cm^3 Inhalt in Verbindung steht, welches als Vorlage dient, die durch fließendes Wasser gekühlt wird. Der Kolben wird während der Destillation ungefähr bis zum Ansatz des Halses in ein Wasserbad getaucht, das mit einem Irisblendendeckel möglichst verschlossen werden kann. An das Lufteinleitungsrohr wird ein Kautschukschlauch mit einen Schraubenquetschhahn gesteckt, wodurch eine genaue Regulierung des Luftstromes erfolgen kann. Die einzuleitende Luft wird durch einen Chlorcalciumturm und durch konzentrierte

¹ C. Thaddeeff, Zeitschr. für analyt. Chemie, 36, 632 (1897).

Schwefelsäure getrocknet. Von Wichtigkeit ist, daß das Destillationsrohr bis auf den Boden des Becherglases reicht und unten in eine nicht zu enge Spitze ausgezogen ist.

Wenn man die Vorlage mit 200 cm^3 Wasser beschickt, so findet unter diesen Bedingungen selbst bei Anwendung eines sehr lebhaften Luftstromes kein Spritzen der Flüssigkeit bis zum Rande des Becherglases statt und man hat nicht nötig dieses zu bedecken.

b) Die Bestimmung von arseniger Säure.

Als Ausgangsmaterial für diese und alle folgenden Versuche diente reinste arsenige Säure von Kahlbaum, deren Gehalt durch jodometrische Bestimmung kontrolliert wurde. Die ersten Versuche nach dem Destillationsverfahren mit Methylalkohol¹ und Salzsäure wurden mit 0·3 g und größeren Mengen von arseniger Säure ausgeführt. Wir konnten dabei die Beobachtung machen, daß es trotz aller erdenklichen Variationen der Versuchsbedingungen unmöglich war, so große Mengen quantitativ ins Destillat überzuführen, wenigstens nicht in den Grenzen der für das analytische Arbeiten gegebenen Dimensionen der Apparate. Die Einwägen der arsenigen Säure wurden daher in der Folge so gewählt, daß sie das Gewicht von 0·23 g nicht überschritten, meist aber nicht mehr wie 0·2 g betrug.

Nach Ausführung einiger orientierender Vorversuche gelangten wir zur Überzeugung, daß eine quantitative Überführung des Arsens durch mehrmaligen Zusatz von Methylalkohol ohne Anwendung eines Luftstromes nicht erzielt werden konnte, daher wurden alle Trennungen unter Durchleiten von Luft gemacht. Um die Hydrolyse möglichst zurückzudrängen, arbeiteten wir stets in konzentriert salzsaurer Lösung (HCl $D = 1·19$) und jedweder Wasserzusatz wurde streng vermieden. Zur Feststellung der günstigsten Versuchsbedingungen wechselten wir die Vorlage nach charakteristischen Momenten der

¹ Der Methylalkohol braucht nicht acetonfrei zu sein, bei unseren Versuchen kam stets ein solcher vom Siedepunkte 64 bis 70° in Anwendung; jedenfalls soll der Alkohol rein und möglichst wasserfrei sein.

Destillation und bestimmten vorerst den Arsengehalt der einzelnen Destillate auf jodometrischem Weg in den aufeinanderfolgenden Zeiten. Dadurch gewannen wir Anhaltspunkte über das Wesen der Destillation und über die günstigste Art ihrer Ausführung.

Versuch 1.

0·1895 g As_2O_3 wurden in 50 cm^3 konzentrierter Salzsäure gelöst, bis zum Kochen im Wasserbad erhitzt, 5 Minuten darin erhalten und dann der Arsengehalt des Destillates I bestimmt. Hierauf erfolgte der Zusatz des Methylalkohols (40 cm^3) und nach einer Viertelstunde wurde das Destillat II titriert. Jetzt erst wurde der Luftstrom angehen gelassen und eine halbe Stunde durch die kochende Flüssigkeit geschickt (III). In Zeiträumen von je einer Viertelstunde erfolgte dann noch dreimal ein Zusatz von je 20 cm^3 Methylalkohol und es wurden die Arsenmengen in IV, V und VI abermals bestimmt. Der Rückstand im Kolben wurde mit konzentrierter Zinnchlorürlösung nach Bettendorf und mit Schwefelwasserstoff geprüft und erwies sich als vollkommen frei von Arsen.

	Verbraucht zehntelnorm. J-Lösung	Gefunden As_2O_3
Destillat I	$15\cdot6 \text{ cm}^3$	$0\cdot0784 \text{ g}$
» II	14·1	$0\cdot0708$
» III	6·5	$0\cdot0327$
» IV	1·1	$0\cdot0055$
» V	0·4	$0\cdot0020$
» VI	0·05	$0\cdot0002$
		$0\cdot1896 \text{ g}$

Der Versuch zeigt, daß es gelingt, alles Arsen auf diesem Wege im Destillat zu sammeln, und zwar ist der dritte Zusatz von 20 cm^3 Methylalkohol überflüssig. Außerdem können wir daraus ersehen, daß ein beträchtlicher Anteil des Arsens sicher nicht als Ester, sondern als Trichlorid flüchtig ist.

Versuch 2.

0·1994 g As_2O_3 in 40 cm^3 Salzsäure gelöst, zum Sieden erhitzt, 5 Minuten gekocht, dann Zusatz von 30 cm^3 Methyl-

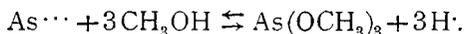
alkohol und eine Viertelstunde ohne, eine halbe Stunde mit Luftstrom erhitzt (I). Dann dreimaliger Zusatz von je 20 cm^3 Methylalkohol nach je einer Viertelstunde (II, III, IV).

	Verbraucht zehntelnorm. J-Lösung	Gefunden As_2O_3
Destillat I.	29.95 cm^3	0.1505 g
» II.	9.30	0.0470
» III.	0.4	0.0020
» IV.	0.05	0.0002
		0.1997 g

Auch bei Versuch 2 erwies sich der Rückstand als vollkommen arsenfrei und ergab die quantitative Überführungsmöglichkeit des Arsens ins Destillat.

Unter Zugrundelegung dieser beiden und noch einiger anderer Versuche wurden nun die günstigsten Bedingungen für die Destillation aufgestellt. Da sie jenen für die Bestimmung der Arsensäure sehr ähnlich sind, so sollen sie, um Wiederholungen zu vermeiden, erst dort ausführlich wiedergegeben werden. Bei Betrachtung der beiden Versuchsergebnisse 1 und 2 drängt sich die Frage auf, welche Rolle der Methylalkohol bei der Destillation spielt? Ein Anteil des Arsens geht, wie wir gesehen haben, als Trichlorid über und es wäre nun von Wichtigkeit, zu erfahren, ob der andere Teil wirklich als Ester ins Destillat gelangt.

Friedheim und Michaelis¹ schließen aus dem Umstande, daß ein wasserfreies Destillat durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird, wohl aber dann ein Ausfallen von Arsen-sulfid zu beobachten ist, wenn vorher Wasserzusatz erfolgte, daß tatsächlich Arsenigsäuremethylester überging. Unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen mußte die Esterbildung nach folgendem Schema erfolgen:



Sie erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur nur bis zu einem gewissen Betrage, doch kann man unter Anwendung des

¹ Friedheim und Michaelis, l. c.

Massenwirkungsgesetzes den Vorgang im Sinne von links nach rechts praktisch vollkommen verlaufen lassen, indem man den gebildeten Ester rasch wegführt und stets für einen Überschuß an Alkohol Sorge trägt. Bei Einhaltung dieser Bedingungen gelingt es, sämtliches Arsen in Form seines Esters bei Wasserbadtemperatur unter Anwendung eines Luftstromes ins Destillat überzuführen.

In einem im Wasserbade befindlichen Fraktionierkolben von 1 l Inhalt wurden 4 g arsenige Säure in 300 cm³ konzentrierter Salzsäure gelöst und die Mischung nach Zugabe von 300 cm³ Methylalkohol zum Kochen erhitzt, eine Viertelstunde darin erhalten und dann unter Durchleiten von sorgfältig getrockneter Luft eine raschere Verflüchtigung des Esters erzielt. An den Kolben schloß sich ein Liebigkühler an, der mit einer wassergekühlten Vorlage in Verbindung stand. Nach einstündiger Destillation wurde unterbrochen und das farblose Destillat vorerst mit trockenem Calciumcarbonat genau neutralisiert. Da bei der Operation des Destillierens auch Arsen-trichlorid im Salzsäurestrom übergeht, so muß eine Scheidung desselben von dem Ester durchgeführt werden. Wegen der fast gleichen Siedepunkte läßt sie sich auf dem Wege der fraktionierten Destillation nicht erreichen, sondern es wurde die von M. Crafts¹ vorgeschlagene Trennung vorgenommen. Diese beruht auf der Tatsache, daß sich Arsen-trichlorid mit trockenem Ammoniakgas zu einer in Äther unlöslichen Additionsverbindung umsetzt, während der Ester unter diesen Bedingungen nicht verändert wird und in Lösung bleibt.

Durch Filtration bei möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit wird die Trennung beendet und das klare Filtrat nach Abdestillieren des Äthers auf höhere Temperatur erhitzt, wobei eine Fraktion, allerdings nur in geringer Menge, erhalten wurde, deren Siedepunkt bei 126° lag. Nach den Beobachtungen von Crafts siedet der Arsenigsäuremethylester bei 127° (unkorr.). Wegen der großen Empfindlichkeit gegen Wasser wurde bei einem früher angestellten Versuche der Ester schon während

¹ M. Crafts, Bull. de la soc. chim. 14, 102 (1870).

des Filtrierens zufolge der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit verseift und es gelang uns infolgedessen nicht, eine höher siedende Fraktion zu gewinnen. Erst beim nächsten Versuche wurde ein besonderes Augenmerk auf die Abhaltung von Luftfeuchtigkeit gelegt und dadurch das positive Resultat erhalten. Aus unseren Versuchen ergibt sich demnach die Gewißheit, daß ein Teil des Arsens als Arsentrichlorid, ein anderer Anteil aber als Arsenig-säuremethylester ins Destillat gelangt und hier sofort verseift wird.

Auf Grund der aus den Versuchen 1 und 2 gewonnenen Erfahrungen wurden nun mehrere Destillationen in der beschriebenen Weise ausgeführt und dabei stets das Arsen im Destillat in bicarbonatalkalischer Lösung mit Jod titriert. Das Volumen der zu titrierenden arsenigen Säure soll möglichst groß gewählt werden (600 bis 800 cm^3), weil hierdurch das Auftreten der Endreaktion präziser erfolgt und die bei dieser Titration stets zu beobachtenden Mischfarben weniger störend wirken.

Durch spezielle Versuche wurde außerdem noch gezeigt, daß die Gegenwart von Methylalkohol für die Ausführung der jodometrischen Bestimmung bei dieser Verdünnung vollkommen unschädlich ist.

Tabelle I.

Versuch	Einwage As_2O_3 g	Verbraucht zehntelnorm. Jodlösung cm^3	Gefunden As_2O_3 g	Fehler As_2O_3 %	Titer der Jodlösung J g
3	0·2062	43·40	0·2058	-0·21	0·01215
4	0·2240	47·20	0·2238	-0·08	0·01215
5	0·2311	50·75	0·2307	-0·25	0·01165
6	0·2070	45·40	0·2063	-0·40	0·01165
7	0·2064	45·40	0·2062	-0·10	0·01165
8	0·1862	37·10	0·1865	+0·16	0·01288
9	0·2463	48·95	0·2460	-0·12	0·01288
10	0·1077	21·45	0·1077	\pm 0·00	0·01288

c) Die Trennung der arsenigen Säure vom Antimon.

Die ersten Versuche wurden mit Antimontrioxyd oder mit Brechweinstein allein ausgeführt, um zu erkennen, ob unter den früher angeführten Bedingungen Antimon ins Destillat gelangt. Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß bei Verwendung eines einfachen Kugelaufsatzes keine Spur Antimon ins Destillat übergeht, selbst dann nicht, wenn die Luft ziemlich rasch durch die kochende Flüssigkeit hindurchstrich, schritten wir nun zur Ausführung der Trennung.

Die Bestimmung des Arsens im Destillate geschah auf gewichtsanalytischem und auf jodometrischem Wege; bei Anwendung des ersteren wurde das gefällte Arsentrisulfid nach dem Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser, zweimal mit kaltem und achtmal mit heißem Alkohol gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. Das im Rückstand verbleibende Antimonchlorid bestimmten wir jodometrisch, einige Male auch in salzsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat und durch Fällung als Sulfid, wobei die von E. Leher¹ angegebenen Vorsichtsmaßregeln beobachtet wurden. Bei dieser Gelegenheit sei noch erwähnt, daß die von Nissenson und Siedler² empfohlene Titration von Antimontrichlorid mit einer Kaliumbromatlösung von bekanntem Gehalte von uns ebenfalls mehrmals mit gutem Erfolge zur Antimonbestimmung herangezogen wurde.

Tabelle II.

Versuch	Einwage	Verbraucht zehntelnorm. Jodlösung für	Gefunden	Berechnet	Fehler
	As ₂ O ₃ Brechweinstein				
	g	cm ³	%	%	%
11	0·2085	45·75	50·37	50·69	-0·32
	0·2028	13·70	21·92	21·37	+0·55

¹ E. Leher. Diss. 1904, Augsburg. Ph. J. Pfeiffer.

² Nissenson und Siedler, Chem. Ztg., 27, 749 (1903).

Versuch	Einwage	Verbraucht zehntelnorm. Jodlösung für	Gefunden	Berechnet	Fehler
	As ₂ O ₃ Brechweinstein				
	<i>g</i>	<i>cm³</i>	<i>0</i> / ₁₀	<i>0</i> / ₁₀	<i>0</i> / ₁₀
12 {	0·2217	48·65	42·22	42·30	-0·08
	0·3021	19·80	25·00	24·98	+0·02
13 {	0·2142	42·65	85·61	85·54	+0·07
	0·0362	21·60	6·31	6·26	+0·05
14 {	0·0446	8·95	5·12	5·05	+0·07
	0·8824	52·30	43·38	43·32	+0·06

Die Resultate der folgenden Tabelle III wurden nach der Trennung durch Bestimmung von Arsen und Antimon auf gewichtsanalytischem Weg erhalten.

Tabelle III.

Versuch	Einwage	Gefunden		Berechnet	Fehler
		As ₂ S ₃ Sb ₂ S ₃	As ₂ O ₃ Sb ₂ O ₃		
	As ₂ O ₃ Brechweinstein	<i>g</i>	<i>0</i> / ₁₀	As ₂ O ₃ Sb ₂ O ₃	<i>0</i> / ₁₀
15 {	0·2072	0·2584	39·03	38·92	+0·11
	0·3252	0·1620	26·07	26·46	-0·39
16 {	0·1256	0·1580	18·13	17·94	+0·19
	0·5746	0·2911	35·62	35·55	+0·07
17 {	0·0967	0·1211	10·70	10·63	+0·07
	0·8133	0·4170	39·17	38·72	+0·45
18 {	0·2168	0·2689	39·97	40·05	-0·08
	0·3244	0·1642	25·96	25·96	-0·01
19 {	0·2098	0·2606	38·37	38·40	-0·03
	0·3365	0·1703	26·67	26·68	-0·01

Versuch	Einwage As ₂ O ₃ Brechweinstein	Gefunden		Berechnet As ₂ O ₃ Sb ₂ O ₃	Fehler As ₂ O ₃ Sb ₂ O ₃
		As ₂ S ₃ Sb ₂ S ₃	As ₂ O ₃ Sb ₂ O ₃		
	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>w</i> ' ₀	<i>w</i> ' ₀	<i>w</i> ' ₀
20	0·1956	0·2430	31·39	31·44	—0·05
	0·4285	0·2167	29·74	29·69	+0·05
21	0·0222	0·0272	3·65	3·71	—0·06
	0·5770	0·2925	41·82	41·72	+0·10

Die in den Tabellen II und III gewonnenen Zahlen zeigen, daß die Trennung des Arsens und Antimons, bei Vorliegen der dreiwertigen Oxydationsstufe, auf diesem Wege quantitativ verläuft.

Schließlich wäre noch zu bemerken, daß wir ursprünglich auch versucht hatten, nach Entfernung des Methylalkohols am Wasserbade bei 40 bis 50° das Destillat nach entsprechender Verdünnung mit zehntelnormaler Permanganatlösung zu titrieren. Es zeigte sich jedoch, daß trotz der relativ niedrigen Temperatur und der großen Verdünnung immer Arsenverluste auftraten, so daß dieses Verfahren in unserem Fall als unbrauchbar erkannt worden war.

d) Die Bestimmung von Arsensäure.

Sollte das Verfahren allgemein anwendbar sein, so mußte unbedingt Rücksicht genommen werden, daß sowohl das Arsen als auch das Antimon im Laufe der Analyse stets in der höheren Oxydationsstufe vorliegen. Auch bei der Untersuchung eines Arsenkieses oder anderer Arsenerze muß wegen der Flüchtigkeit des Arsenrichlorids das Lösen des Erzes stets oxydativ vorgenommen werden. Es war a priori zu erwarten, daß bei richtiger Wahl des Reduktionsmittels die Destillation sich auch unter diesen Bedingungen so gestalten werde wie bei Anwendung von arseniger Säure als Ausgangsprodukt. Die Oxydation der arsenigen Säure geschah vorerst in der üblichen Weise in stark salzsaurer Lösung durch Zugabe von wenig

Kaliumchlorat auf dem Wasserbade, wobei stets Sorge getragen wurde, das Chlor nicht vollständig auszutreiben, damit sich nicht etwas Arsenrichlorid durch die Einwirkung der konzentrierten Salzsäure zurückbilden könne und so Anlaß zu Arsenverlusten gegeben war. Es wird später gezeigt werden, daß diese Gefahr zwar nicht sehr groß ist, dagegen aber ein anderes Moment in Frage kommt, welches unter diesen Bedingungen einen Fehlbetrag an Arsen bewirkt: die relative Reaktionsträgheit des Chlors in saurer Lösung.

Bei den nun vorerst ausgeführten Versuchen wurde von dem Gedanken ausgegangen, daß Methylalkohol selbst ein Reduktionsmittel sei und daß daher der Zusatz eines anderen reduzierenden Stoffes überflüssig wäre.

Diese Annahme erhält durch die von Friedheim und Michaelis¹ gemachten Beobachtungen eine Stütze, denn es gelang ihnen ohne Anwendung eines anderen Reduktionsmittels alle Arsensäure im Salzsäurestrom durch den Methylalkohol zu reduzieren und ins Destillat zu bringen.

Die von uns ausgeführten Versuche ergaben nun das Gegenteil, denn es wurde unter unseren Versuchsbedingungen praktisch gar keine Arsensäure reduziert, selbst bei Anwendung eines größeren Überschusses an Alkohol. Die experimentellen Ergebnisse sind im folgenden Versuche wiedergegeben.

Versuch 22.

0·1950 g arsenige Säure wurden mit Salpetersäure oxydiert und die Lösung nach der Entwicklung von Stickoxyddämpfen am Sandbade mit Schwefelsäurezusatz bis fast zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde in 50 cm^3 konzentrierter Salzsäure aufgenommen und die Lösung im Wasserbad eine Viertelstunde gekocht (I). Dann erfolgte der Zusatz von 50 cm^3 Methylalkohol und es wurde eine Viertelstunde ohne Luftstrom (II), eine halbe Stunde im schwachen Luftstrom erhitzt (III). Schließlich erfolgte die Zugabe von $2 \times 20 \text{ } cm^3$ Alkohol in Pausen von je einer Viertelstunde (IV, V).

¹ Friedheim und Michaelis, l. c.

	Verbraucht zehntelnormale Jodlösung
Destillat I	0·05 cm^3
» II	0·3
» III	0·2
» IV	0·0
» V	0·0

Die Arsensäure wird demnach durch Methylalkohol nicht reduziert. Diese Beobachtung steht scheinbar im Widerspruch mit den von Friedheim und Michaelis gefundenen Ergebnissen. Es ist aber dabei zu bedenken, daß die beiden letzteren im Chlorwasserstoffstrom arbeiteten, demnach bei ihnen jede Hydrolyse ausgeschlossen war, während bei den von uns gewählten Versuchsbedingungen eine solche, wenn auch in geringem Maße, vorhanden ist und mit der Dauer der Destillation wächst. Es ist ganz gut möglich, daß in einer außerordentlich konzentrierten salzsauren Lösung die Reduktion eintritt, für diesen Umstand sprechen auch die von uns bei Versuch 22 gewonnenen Jodwerte, welche von II ab stets kleiner werden, in welchem Sinne die Hydrolyse eine Zunahme erfährt.

Wir wendeten nun in der Folge als Reduktionsmittel Ferrosalze an, und zwar kann sowohl das Sulfat als auch das Chlorid für diesen Zweck mit gleichem Erfolge herangezogen werden. Das Resultat der vorerst ausgeführten Versuche war nun ein überraschendes: Wir fanden stets im Destillate zu wenig Arsen und konnten im Rückstande sowohl mit der Reaktion von Bettendorf als auch mit Schwefelwasserstoff keine Spur Arsen nachweisen. Wir vermuteten die Entstehung einer vielleicht sehr flüchtigen organischen Arsenverbindung und schalteten deshalb einen Kühler ein, außerdem wurde das Becherglas, welches zum Auffangen des Destillates Verwendung fand, durch einen Kolben ersetzt, der mit 200 cm^3 Eiswasser beschickt war und mit solchem Wasser gekühlt wurde. Trotzdem trat aber in zwei Fällen wieder der große Arsenverlust ein, so daß wir nun unser Augenmerk der Vorbehandlung der arsenigen Säure zuwenden mußten. Die Oxydation derselben geschah, wie schon hervorgehoben wurde, in

konzentrierter salzsaurer Lösung mit Kaliumchlorat am Wasserbad, wobei nie bis zur vollkommenen Vertreibung des Chlors erhitzt wurde, damit nicht etwa durch Einwirkung der konzentrierten Salzsäure partielle Reduktion des Pentachlorids erfolgen konnte, wodurch dann Arsenrichlorid sich verflüchtigen konnte. Die Ansichten über das Eintreten einer solchen Reaktion sind geteilt. Während Bunsen¹ und Rose² keine Reduktion befürchten, finden sowohl Fresenius³ als auch Mayerhofer,⁴ daß dies der Fall sei. Zwei neuere Autoren, K. Holthof⁵ und E. Leher,⁶ schließen sich auf Grund ihrer Versuchsergebnisse dem Urteile von Bunsen und Rose an. Wegen dieser verschiedenen, einander widersprechenden Angaben erschien es wünschenswert, eine Kontrolle auszuführen.

Versuch 23.

Es wurde dabei die Oxydation der arsenigen Säure mit Salpetersäure vorgenommen und der mit Schwefelsäure erhaltene Trockenrückstand in einem Destillierkolben in 80 cm^3 Salzsäure ($D = 1.19$) gelöst, in der Kälte bis zur Sättigung Chlorwasserstoffgas eingeleitet und dann in demselben Gasstrome zwei Drittel des Gesamtvolumens der Flüssigkeit über freier Flamme abdestilliert, das sehr saure Destillat vorsichtig mit konzentrierter Ätzkalilösung fast neutralisiert, dann Bicarbonat im Überschuß hinzugefügt und mit Jodlösung titriert. Der Rückstand wurde in ein Becherglas gebracht, mit wenig Wasser verdünnt, die Lösung auf 70° erwärmt, durch 2 Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet und das Arsen als Pentasulfid gefällt, getrocknet und gewogen.

Einwage.....	0.2000 g As_2O_3
Destillat.....	1.1 cm^3 Jodlösung, entsprechend 0.0055 g As_2O_3
Rückstand.....	0.3050 g As_2S_5 , entsprechend 0.1946 g As_2O_3
	Gefunden..... 0.2001 g As_2O_3

¹ Bunsen, Ann. 192, 305 (1878).

² Rose, Pogg. Ann., 105, 572.

³ Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chemie, 1, 449 (1862).

⁴ Mayerhofer, Ann., 158, 329 (1871).

⁵ K. Holthof, Zeitschr. für analyt. Chemie, 23, 378 (1884).

⁶ E. Leher, l. c.

Der Versuch ergibt also, daß selbst unter diesen Bedingungen, wo der Einfluß der Hydrolyse vollständig ausgeschaltet war, nur ganz geringe Mengen Arsenion zum Arsenoion reduziert werden. Jedenfalls kann eine Arsenpentachloridlösung am Wasserbade mit konzentrierter Salzsäure unbedenklich stark eingedampft werden, ohne daß Arsenverluste zu befürchten sind.

Da nun die Quelle des Arsenverlustes noch immer nicht gefunden war, so vermuteten wir, daß das Chlor in der sauren Lösung zu langsam oxydierend wirke und daher ein Teil des Arsenrichlorids trotz Überschusses des Oxydationsmittels erhalten blieb. Beim folgenden Versuch oxydierten wir daher in alkalischer Lösung.

Versuch 24.

0·2320 g arsenige Säure wurden in verdünnter Kalilauge gelöst und bei Zimmertemperatur so lange Chlor eingeleitet, bis die Flüssigkeit deutlich darnach roch, dann wurde die Lösung mit konzentrierter Salzsäure am Wasserbade durch 2 Stunden erhitzt, wobei nur ein Drittel des ursprünglichen Volumens der Flüssigkeit zurückblieb.

Einwage 0·2320 g As_2O_3

Gefunden As_2S_5 0·3633 g, entspricht 0·2318 g As_2O_3 .

In alkalischer Lösung wirkt also das Chlor genügend rasch oxydierend ein und wir wissen nun mit Bestimmtheit, daß der Arsenverlust dadurch entstanden ist, daß ein Teil der arsenigen Säure durch das Chlor in der salzsauren Lösung nicht oxydiert wurde. Diese Beobachtung ist von allgemeiner Bedeutung, denn es wird dieser Weg sehr häufig zur raschen Überführung der Arseno- in die Arsenstufe empfohlen. Daß unter diesen Bedingungen trotzdem manchmal gute Resultate erhalten worden sind, ist nur dem Einfluß der Hydrolyse des Arsenrichlorids zuzuschreiben, wie wir uns ebenfalls durch Erhitzen einer sehr verdünnten, wenig salzsauren Lösung von Arsenochlorid am Wasserbad überzeugen konnten.

Aus diesen Gründen führten wir nun alle weiteren Oxydationen mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salpeter-

säure aus und verdrängten das NO_3^- -Ion durch Schwefelsäure, die wir in der Regel bis auf einen geringen Rest abrauchten.

Als Reduktionsmittel wurden 5 bis 10 g Ferrosulfat oder Ferrochlorid in Anwendung gebracht; wie die Resultate zeigen, verläuft die Reduktion vollständig und es schadet das Durchleiten der Luft nicht im geringsten. Einige Versuche wurden im Kohlensäurestrom ausgeführt, ohne daß dadurch eine Änderung der Ergebnisse bewirkt worden wäre. Einmal wurde auch das von Jannasch empfohlene Hydrazinsulfat für die Reduktion benützt, doch da wir die Methode möglichst einfach ausgestalten wollten, so blieben wir fast ausnahmslos beim Ferrosulfat. Die Bestimmung des Antimons geschah als Sulfid, die des Arsens auf jodometrischem Wege.

Tabelle IV.

Versuch	Einwage As_2O_3 Brechweinstein <i>g</i>	Gefunden		Berechnet As_2O_3 Sb_2O_3 <i>0/0</i>	Fehler As_2O_3 Sb_2O_3 <i>0/0</i>
		zehntelnorm. Jodlösung für As (<i>cm³</i>) Sb_2S_3 (<i>g</i>)	As_2O_3 Sb_2O_3 <i>0/0</i>		
25	0·2030	40·50	80·15	79·93	+0·22
	0·0510	0·0255	8·60	8·69	-0·09
26	0·1160	23·00	20·03	20·09	-0·06
	0·4613	0·2318	34·40	34·62	-0·22
27	0·2051	40·80	88·93	88·95	-0·02
	0·0255	0·0134	4·98	4·79	+0·19
28	0·2242	44·65	45·60	45·56	+0·04
	0·2680	0·1349	23·47	23·59	-0·12
29	0·0544	10·85	6·08	6·07	+0·01
	0·8422	0·4283	40·93	40·70	+0·23
30	0·1635	32·30	32·12	32·35	-0·23
	0·3420	0·1736	29·42	29·31	+0·11

Die beste Arbeitsweise zur Ausführung der Trennung gestaltet sich folgendermaßen:

Man bringt die zu untersuchende trockene Substanz, welche nicht mehr als $0\cdot22\text{ g}$ arsenige Säure enthalten soll, in den Kolben von 300 cm^3 Inhalt. Hat man vor der Arsenbestimmung mit dem zu untersuchenden Stoff noch andere Operationen vorzunehmen, z. B. Oxydation mit Salpetersäure und Verdrängen derselben mit Schwefelsäure, so geschehen diese Vorarbeiten ebenfalls im Destillationskolben, wobei das Zurückbleiben geringer Mengen konzentrierter Schwefelsäure nicht schadet, dagegen dürfen Wasser oder Salpetersäure keinesfalls zugegen sein. Liegt nun das Arsen als dreiwertiges Element vor, so braucht man nur 40 bis 50 cm^3 konzentrierte Salzsäure und 30 bis 40 cm^3 Methylalkohol hinzuzufügen und kann sofort mit der Destillation beginnen. Bei Gegenwart von Arseniion setzen wir vorerst 5 bis 8 g Ferrosulfat und dann 40 bis 50 cm^3 Salzsäure ($D = 1\cdot19$) hinzu, bringen den tief in das Wasserbad getauchten Kolbeninhalt nach zirka einer halben Stunde zum Kochen und erhalten darin 5 bis 10 Minuten. Während dieser Zeit findet die Reduktion des Arseniions durch das Ferroion statt und nun erfolgt der erste Zusatz von 30 cm^3 Methylalkohol. Da beim Einfließenlassen desselben ein momentanes Abkühlen der heißen Flüssigkeit erfolgt, ist es vorteilhaft, während dieser Operation einen Augenblick Luft durch den Apparat zu schicken, damit ein Zurücksteigen der Vorlageflüssigkeit verhindert wird. Nun wird vorerst eine Viertelstunde ohne und eine halbe Stunde im lebhaften Luftstrome gekocht, dann setzt man noch 20 cm^3 Methylalkohol zu, kocht eine Viertelstunde und wiederholt denselben Vorgang, indem man noch eine Viertelstunde erhitzt.¹ Die Gesamtkochdauer beträgt $1\frac{1}{2}$ Stunden, wobei zirka eine Stunde lang im Luftstrom erhitzt wird;

¹ Da die Dampfspannung bei Zusatz des Alkohols ziemlich groß ist, muß man denselben durch Blasen mittels eines am Tropftrichter aufgesetzten Schlauches in den Kolben hineindrücken. Hierbei ist zu beachten, daß nicht zu kräftig geblasen wird, weil sonst geringe Anteile der Substanz in das Luftleitungsrohr geschleudert werden könnten, hier rasch antrocknen und so einen geringen Verlust bewirken können.

in dieser Zeit geht alles Arsen in die Vorlage, während alles Antimon im Rückstande verbleibt.

Die weitere Behandlung des Destillates ist nun eine verschiedene, je nachdem man das Arsen auf gewichtsanalytischem oder maßanalytischem Wege bestimmt, das Antimon im Rückstande wird am besten nach Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt.

e) Die Bestimmung des Arsens in Erzen.

Das Verfahren kann direkt zur Arsenbestimmung in Erzen angewendet werden. Sulfidische Erze werden am besten mit Salpetersäure aufgeschlossen und letztere dann mit Schwefelsäure verdrängt. Man erhitzt am Sandbade so lange, bis sich Schwefeltrioxyddämpfe zeigen, dann läßt man abkühlen, fügt Ferrosulfat und Salzsäure, wie früher angegeben, hinzu und destilliert. Geringe Mengen konzentrierter Schwefelsäure stören nicht, nur muß dann das Zusetzen der konzentrierten Salzsäure unter Kühlung vorsichtig erfolgen. Manchmal kann man das Aufschließen auch nur mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Schwefelsäure durchführen, wie dies von Nissenson und Crotogino¹ empfohlen wird. Keinesfalls soll man aber das Lösen des Erzes mit Salzsäure und Kaliumchlorat vornehmen, da hierbei, wie früher gezeigt wurde, Arsenverluste zu befürchten sind.

Es kam ein Arsenkies zur Untersuchung, dessen Gehalt an Arsen nach der Fischer-Hufschmidt'schen Methode 36·70% betrug.

Versuch 31.

Einwage 0·5636 g Kies.

Gefunden 0·3392 g As_2S_3 , entspricht 36·67% As.

Versuch 32.

Einwage 0·5832 g Kies.

Gefunden 0·3504 g As_2S_3 , entspricht 36·60% As.

¹ Nissenson und Crotogino, Chem. Ztg., 26. 847 (1902).

Von einem anderen Kiese, dessen Gehalt an Arsen zu 14·00% bestimmt worden war, erhielten wir bei Titration des Arsens durch zehntelnormale Jodlösung folgende Zahlen:

Versuch 33.

Einwage..... 0·4482 g Kies.
Verbrauch an Jodlösung.. 16·2 cm^3 , entspricht 13·77% As.

Versuch 34.

Einwage..... 0·4782 g Kies.
Verbrauch an Jodlösung.. 17·15 cm^3 , entspricht 13·67% As.

Bei der Untersuchung dieses letzteren Kiese wurde die auch schon von anderen Autoren erwähnte Beobachtung gemacht, daß der feinst gepulverte Kies an Gewicht nach längerer Aufbewahrung im verschlossenen Wägegläschen zunahm, demnach Oxydation eintrat. Deshalb wurde nach einem Monat dasselbe Material abermals untersucht und dabei gefunden:

Versuch 35.

Einwage..... 0·5248 g Kies.
Verbrauch an Jodlösung.. 18·75 cm^3 , entspricht 13·60% As.

Eine gleichzeitige Bestimmung nach der alten Methode ergab den Wert 13·59% As.

Zu bemerken wäre noch, daß bei Versuch 31 bis 35 der Rückstand jedesmal auf Arsen geprüft wurde und stets frei davon war.

f) Die Bestimmung des Arsens neben anderen Metallen.

Versuch 36. Arsen—Zinn.

Die Sulfide wurden mit Salpetersäure und Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand in konzentrierter Salzsäure aufgenommen.

Einwage.....	0·1624 g As_2O_3	
	0·1522 g Zinn (Kahlbaum).	
	As_2O_3	Sn
Gefunden....	0·1626 g = 51·68%	0·1525 g = 48·45%
Berechnet....	51·62	48·38

Versuch 37. Arsen—Kupfer.

Einwage	0·1432 g As_2O_3	
	0·4020 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{aq.}$	
	As_2O_3	Cu
Gefunden	0·1434 g = 26·30 $\frac{0}{10}$	0·1027 g = 18·83 $\frac{0}{10}$
Berechnet	26·27	18·77

Versuch 38. Arsen—Wismut.

Einwage	0·2427 g As_2O_3	
	0·2042 g Bi_2O_3	
	As_2O_3	Bi_2O_3
Gefunden	0·2416 g = 54·06 $\frac{0}{10}$	0·2038 g = 45·61 $\frac{0}{10}$
Berechnet	54·31	45·69

Versuch 39. Arsen—Zink.

Einwage	0·1945 g As_2O_3	
	0·1223 g Zink (Kahlbaum).	
	As_2O_3	Zn
Gefunden	0·1943 g = 61·33 $\frac{0}{10}$	0·1218 g = 38·44 $\frac{0}{10}$
Berechnet	61·39	38·61

Versuch 40. Arsen—Cadmium, Nickel, Mangan, Silber.

Bei diesem Versuche wurde nur das Arsentrioxyd genau eingewogen, da der Rückstand nicht quantitativ bestimmt wurde.

Einwage	0·2022 g As_2O_3
Gefunden	0·2016 g.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die Trennung des Arsens von anderen Elementen nach der von uns vorgeschlagenen Methode allgemein anwendbar ist; eine Ausnahme macht hiervon nur das Quecksilber, das in Form seines Chlorids teilweise ins Destillat gelangt. Die Scheidung des Arsens von den anderen, hier nicht namentlich angeführten Schwermetallen dürfte kaum auf irgendwelche Schwierigkeiten stoßen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet zur Trennung des Arsens in stark salzsaurer Lösung von Antimon und

anderen Metallen mit Methylalkohol im Luftstrom bei Wasserbadtemperatur. Dabei geht ein Anteil des Arsens als Trichlorid, ein anderer Teil als Arsenigsäuremethylester ins Destillat, der sofort durch das Wasser in der Vorlage verseift wird. Liegt das Arsen in dreiwertiger Form vor, so kann die Destillation ohne weiteres durchgeführt werden, dagegen muß bei dem Vorhandensein von Arsensäure vorher reduziert werden, wobei zweckmäßig Ferrosalz als Reduktionsmittel in Anwendung kommt.

2. Unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen wirkt Methylalkohol auf das pentavalente Arsen gar nicht reduzierend ein.

3. Es wurde gezeigt, daß die übliche Oxydation der arsenigen Säure bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure durch Kaliumchlorat zu Arsenverlusten führen kann und daher zu verwerfen ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei diesem Vorgang ist relativ gering und es bleibt trotz Chlorüberschusses Arsenrichlorid teilweise unangegriffen, das sich dann bei der Temperatur eines kochenden Wasserbades leicht verflüchtigt. Dagegen ist die Oxydation durch Chlor in alkalischer Lösung eine vollkommene.

4. Arsensäure wird durch die Einwirkung der konzentrierten Salzsäure nur in Spuren reduziert, welche Beobachtung im Einklange mit Versuchen neuerer Forscher steht.

5. Der Hauptvorteil des Verfahrens liegt in der Vermeidung eines Chlorwasserstoffstromes und in der Einfachheit seiner Ausführung, wobei zu bemerken ist, daß die Dauer einer Destillation zirka $1\frac{1}{2}$ Stunden in Anspruch nimmt. Auch das so lästige »Zurücksteigen« des Destillates ist bei dem Verfahren ausgeschlossen, weil fast stets im Luftstrom gearbeitet wird.

Wir erlauben uns, Herrn Prof. Dr. G. Vortmann, dem Leiter des Laboratoriums für analytische Chemie, für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse bestens zu danken, ferner ist der eine von uns auch Herrn Prof. Dr. E. Beutel, dem Vorstände des Laboratoriums des k. k. Lehrmittelbureaus, in welchem ein Teil der Versuche ausgeführt wurde, zu Dank verpflichtet.
