Über die Trennung des Arsens von Vanadin und Molybdän und die Bestimmung des ersteren.

Von

Carl Friedheim, O. Decker und E. Diem ¹⁾.

(Aus dem anorganischen Laboratorium der Universität Bern.)

Die Trennung des Arsens von Vanadin und Molybdän ist deswegen von Wichtigkeit, weil es eine grosse Zahl bisher unbekannter Verbindungen gibt, welche die genannten drei Stoffe enthalten. In ähnlicher Weise wie die bekannten Phosphormolybdate sich von Phosphorsäure und Molybdänsäure, leiten sie sich von Arsensäure, Vanadinsäure und Molybdänsäure ab und sind ungemein kompliziert zusammengesetzt ²⁾.

Ihre Untersuchung war, abgesehen von rein wissenschaftlichen Gründen, deswegen von Interesse, weil — unseres Wissens — bislang überhaupt keine Angaben über die Bestimmung des Arsens bei gleichzeitiger Anwesenheit der beiden genannten Metallsäuren vorliegen, sodann aber noch aus folgendem Grunde:

Der Gehalt dieser Körper an Arsen ist ein sehr geringer, muss aber trotzdem mit grösster Genauigkeit bestimmt werden, weil bereits ein sehr kleiner Fehler im Resultat für Arsen zu einer Veränderung der Gesamtformel der Verbindung führen würde.

Dies lässt sich am besten an einem Beispiel erläutern:

¹⁾ Vergl. die Dissertationen von O. Decker, Bern 1902 und E. Diem, Bern 1904, welche auf Wunsch Interessenten zur Verfügung stehen. Die hier mitgeteilten analytischen Untersuchungen wurden von ersterem im Wintersemester 1899/1900, von letzterem im Wintersemester 1902/1903 angestellt.

Friedheim.

²⁾ Über dieselben wird demnächst im Zusammenhang in der Zeitschrift für anorganische Chemie berichtet werden.

Eine der hierher gehörenden Verbindungen hat die Zusammensetzung

	Berechnet für:		Gefunden:
6 (NH ₄) ₂ O	312,8 %	7,58 %	7,42 %
As ₂ O ₅	230 "	5,58 "	5,50 "
7 V ₂ O ₅	1276,8 "	30,96 "	30,90 "
11 MoO ₃	1584 "	38,41 "	38,77 "
40 H ₂ O	720,6 "	17,47 "	17,41 " a. d. Diff.
	<hr/> 4124,2 %	<hr/> 100,00 %	<hr/> 100,00 %

Würde der Gehalt an Arsen sich nur um 0,5 % ändern, so würde auch sofort die Aufstellung einer rationellen Formel sehr schwierig werden: Hier würde sich dann annähernd eine solche

ergeben.

Solche Fehler beim Arsen sind bei Anwendung genügend grosser Substanzmengen, falls eine einfache Zusammensetzung vorliegt und ein glatter Analysengang anwendbar ist, ausgeschlossen. Letzteres ist hier aber nicht der Fall und weiter ist es nötig, nur mit etwa 1 g Substanz zu arbeiten, also etwa 0,075 g Mg₂As₂O₇ zur Wägung zu bringen, weil einmal der relativ hohe Gehalt an Vanadin und Molybdän die Arsenbestimmung überhaupt erschwert, und sodann alle drei Elemente möglichst in einer Probe bestimmt werden müssen, um zu eindeutigen Resultaten zu gelangen.

Die Trennung des Arsens vom Vanadin lässt sich in der am besten reduzierten Lösung, wie erwiesen, glatt durch Schwefelwasserstoff bewirken.¹⁾ Diejenige des ersteren vom Molybdän ist gelegentlich der Untersuchung der Arsenmolybdate erforscht worden.

Bei der Untersuchung derselben verfuhr Pufahl²⁾ in der Weise, dass er die Substanz mit destillierter Schwefelsäure zersetzte, das Dreifache der erforderlichen Menge Magnesiamischung, aus Magnesiumnitrat und Ammoniumnitrat bereitet, hinzufügte und schliesslich unter Abkühlen stark mit Ammoniak übersättigte. So gefällt, enthält der Niederschlag nur sehr wenig Molybdäntrioxyd. Nach 48 Stunden wurde abfiltriert, der Niederschlag in wenig schwacher Salpetersäure gelöst und nun nochmals

¹⁾ Schmitz-Dumont, Dissertation, Berlin 1890.

²⁾ Dissertation, Leipzig 1888.

unter Zusatz von wenig Magnesiamischung gefällt. Die zweite Fällung ergab »in den meisten Fällen« reines Ammoniummagnesiumarseniat.

Der Molybdäengehalt der Säure und ihrer Salze wurde von Pufahl wegen des lästigen Arbeitens mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nicht aus dem Filtrate des Ammoniummagnesiumarseniates als Bisulfid abgeschieden, sondern es wurden Molybdänsäure und Arsensäure zusammen aus wässriger Lösung durch Merkuronitrat gefällt und der getrocknete Niederschlag durch andauerndes Erhitzen in reinem, trockenem Wasserstoff bis auf schliesslich sehr hohe Temperatur in metallisches Molybdän übergeführt.

Die Gegenwart von Vanadin in den hier in Betracht kommenden Verbindungen macht jedoch diese Methode der Differenzbestimmung unanwendbar.

Es bieten sich vielmehr a priori nur drei Möglichkeiten zur Trennung der drei Säuren, beziehungsweise ihrer einzelnen Bestimmung.

I. Methode.

Aus der wässrigen, stark ammoniakalischen Lösung wird das Arsen durch Magnesiamischung ausgefällt, wobei sich jedoch der grösste Teil des Ammoniumvanadats infolge seiner Schwerlöslichkeit mit ausscheidet. Das in üblicher Weise ausgewaschene Gemenge von Ammoniumvanadat und Ammoniummagnesiumarseniat wird sodann in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff unter Druck behufs Ausscheidung des Arsens als Sulfid behandelt und dieses, nach eventueller Trennung von bei der ersten Fällung mitgerissenem Molybdän, in üblicher Weise zur Wägung gebracht. Im Filtrate befindet sich dann der grösste Teil des Vanadins, während eine geringe Menge desselben neben der Gesamtmenge des Molybdäns sich in dem Filtrate der ersten ammoniakalischen Fällung befindet.

Dasselbe muss dann angesäuert, das Molybdän unter Druck als Sulfid gefällt und das hiervon erhaltene vanadinhaltige Filtrat mit dem ersten vereinigt werden, um sodann das Vanadin maßanalytisch oder gewichtsanalytisch in der reoxydierten Lösung zu bestimmen, während das Molybdänsulfid in Trioxyd verwandelt und als solches zur Wägung gebracht wird.

Für die Bestimmung des Arsens allein würde somit Fällung als Ammoniummagnesiumarseniat, Lösen desselben, Fällung als Arsentrisulfid und

Schwefel, Reoxydation, Fällung als Ammoniummagnesiumarseniat, Wiederlösen und nochmalige Fällung als Ammoniummagnesiumarseniat (wegen des Gehaltes an Magnesiumsulfat und Molybdäntrioxyd) notwendig sein! Diese Reihe von Operationen müsste bei den geringen Mengen, die zu bestimmen sind, offenbar zu beträchtlichen Verlusten führen, aus welchem Grunde von einer experimentellen Prüfung dieser Arbeitsmethode überhaupt abgesehen wurde.

II. Methode.

Vorteilhafter, weil einfacher zum Ziele führend, muss die folgende Arbeitsweise erscheinen: Aus der angesäuerten Lösung der Arsenvanadinmolybdate werden zunächst Arsen und Molybdän vom Vanadin durch direkte Fällung mit Schwefelwasserstoff getrennt und im Filtrate wird das Vanadin bestimmt. Die Sulfide des Arsens und Molybdäns werden oxydiert, das Arsen vom Molybdän nach Pufahl durch Magnesiamischung getrennt und im Filtrate das Molybdän bestimmt.

Hierbei muss jedoch der störende Einfluss der bei der Oxydation des Arsentrisulfids und Molybdäntrisulfids sich bildenden Schwefelsäure auf die Reinheit der Arsenfällung berücksichtigt werden: Friedheim und Michaelis¹⁾ haben nämlich für die Überführung von Arsentrisulfid in Arsensäure und Schwefelsäure mit darauffolgender Fällung durch Magnesiamischung bereits unter anderem folgendes festgestellt:

»Die geringe Menge Schwefelsäure, welche sich bei der Oxydation von Arsentrisulfid, beziehungsweise Pentasulfid, bildet, genügt, um das Eingehen von basischem Magnesiumsulfat in das Ammoniummagnesiumarseniat und dadurch einen Fehler zu veranlassen, dessen Grösse von den Versuchsbedingungen abhängt.«

»Die Verunreinigung des Ammoniummagnesiumarseniats durch basisches Magnesiumsulfat ist nur durch eine doppelte Fällung zu vermeiden.«

Zudem wird bei den hier in Betracht kommenden Versuchsbedingungen nicht nur die Schwefelsäure, sondern auch die Molybdänsäure einen störenden Einfluss auf die Reinheit der Arsenverbindung ausüben können!

Deswegen erschien es angezeigt, die Durchführbarkeit und Genauigkeit der skizzierten zweiten Methode zunächst an bekannten

1) Diese Zeitschrift **34**, 538.

Mengen von Arseniat und Molybdat zu prüfen, wobei natürlich davon abgesehen werden konnte, zunächst mit Schwefelwasserstoff zu fällen, sodann das Sulfidgemenge zu oxydieren und nun die Trennung mit Magnesiamischung vorzunehmen. Vielmehr konnte so gearbeitet werden, dass die bestimmten Volumina von Ammoniumarseniat und Ammoniummolybdat mit berechneten Mengen von Schwefelsäure, in Form von reinem Ammoniumsulfat, versetzt wurden, und zwar mit soviel desselben, dass seine Menge derjenigen der Schwefelsäure entsprach, die sich bilden muss, wenn Arsen und Molybdän als Gemenge von Arsen- und Molybdäntrisulfid gefällt und dieses dann oxydiert worden wäre.

Allerdings können die sich bei der geschilderten Arbeitsmethode bildenden Schwefelsäuremengen infolge der durch den Schwefelwasserstoff stattfindenden Reduktion der höheren Oxyde zu den niederen und der dadurch bewirkten Bildung von Schwefelsäure etwas niedriger sein, aber die unter obiger Voraussetzung gewonnenen Daten mussten schon sicheren Aufschluss über die Brauchbarkeit der Methode geben.

Bevor über dieselbe berichtet werden soll, muss aber noch ein Umstand hervorgehoben werden: Pufahl zerlegt die Arsenmolybdate behufs vollständiger und glatter Fällung des Arsens vor Zusatz des Ammoniaks und der Magnesiamischung mit destillierter Schwefelsäure: dies ist notwendig, weil bei direktem Zusatz beider Reagenzien zu der wässerigen Lösung des Arsenmolybdats das Ammoniummagnesiumarseniat durch ganz beträchtliche Mengen von Molybdäntrioxyd verunreinigt sein würde!

Der Grund hierfür ist in dem Umstande zu suchen, dass, im Falle unvollständiger Spaltung, komplexe Verbindungen bei der geschilderten Behandlung Magnesiumverbindungen der betreffenden komplexen Säure geben müssen. Verdünnte Alkalien verursachen aber nur eine unvollkommene oder sehr langsame, konzentrierte Säuren dagegen eine schnelle und vollkommene Spaltung und bewirken, dass beim nachherigen Übersättigen mit Ammoniak nicht mehr ein komplexes Salz, sondern ein Gemenge der einzelnen Ammoniumsalze entsteht.

Für die geschilderte Methode der Analyse kommt diese Erfahrung nicht in Betracht, weil ja die Spaltung der Körper in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff bewirkt wird. Oxydirt man dann das Gemenge der Sulfide des Arsens und Molybdäns, so bildet sich Schwefelsäure, die, beim Abdampfen des Reaktionsgemisches sich konzentrierend,

eine Vereinigung der Komponenten zu einer komplexen Arsenmolybdänsäure verhindern wird.

Nun wird offenbar auch, wenn es sich um die Analyse reiner Arsenmolybdate handelt, durch den Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure eine Fehlerquelle eingeführt (s. o.) und es wurde aus diesem Grunde zur Erlangung von Vergleichsresultaten zunächst

A. Die Abscheidung von Arsen aus einer ammoniakalischen Lösung von Arseniat und Molybdat ohne vorherige Spaltung mit konzentrierter Schwefelsäure untersucht.

Je grösser die Menge des Molybdäns gegenüber derjenigen des Arsens ist, um so schwieriger wird auch hier die genaue Bestimmung des letzteren werden müssen.

Eine grosse Zahl der von Pufahl beschriebenen Arsenmolybdate enthalten auf 1 Mol. As_2O_5 18 Mol. MoO_3 , die hier in Frage kommenden Verbindungen jedoch auf 1 Mol. As_2O_5 nur etwa 9 Mol. MoO_3 .

Zur Prüfung des Einflusses des Molybdängehalts auf die Genauigkeit der Fällung des Arsens bei einmaliger Fällung desselben gelangten deswegen gemessene Volumina einer Lösung von reinstem Ammoniumarseniat und einer solchen von Ammoniumparamolybdat zur Anwendung, welche auf 1 Mol. As_2O_5 , 9, bzw. 18 Mol. MoO_3 enthielten. Die Lösung des Ammoniumarseniats enthielt 5,46 g im Liter, diejenige des Paramolybdates war im entsprechenden Verhältnis hergestellt.

Die Arsenbestimmungen wurden, gleichgültig ob Molybdän zugegen war oder nicht, derartig ausgeführt, dass 50 cc der Lösung oder des Gemisches mit 10 cc konzentriertem Ammoniak versetzt, und sodann 25 cc Magnesiamischung und $\frac{1}{2}$ Volumen absoluten Alkohols hinzugefügt wurden. Der Niederschlag wurde nach 48-stündigem Stehen unter einer Glocke vor der Luftpumpe durch einen Goochtiegel filtriert, der Inhalt mit einer Mischung von 1 Teil Ammoniak, 2 Teilen starken Alkohols und 3 Volumen Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen¹⁾ und nach dem Trocknen in üblicher Weise direkt in Magnesiumpyroarseniat übergeführt.

1) Vergl. Friedheim und Michaelis, Diese Zeitschr. **34**, 512.

Resultate:

No.		Mg ₂ As ₂ O ₇ g	As ₂ O ₅ g	
1	50 cc der reinen As-Lösung ergaben:	0,2695	0,1999	Mittel 0,2000 angewandt
2	50 cc der reinen As-Lösung ergaben:	0,2698	0,2001	
3	50 cc As-Lösung + 25 cc Mo-Lösung (Mol.-Verhältnis 1 : 9) ergaben:	0,2695	0,1999	Gefunden
4	50 cc As-Lösung + 25 cc Mo-Lösung (Mol.-Verhältnis 1 : 9) ergaben:	0,2690	0,1999	
5	50 cc As-Lösung + 50 cc Mo-Lösung (Mol.-Verhältnis 1 : 18) ergaben:	0,2710	0,2010	
6	50 cc As-Lösung + 50 cc Mo-Lösung (Mol.-Verhältnis 1 : 18) ergaben:	0,2705	0,2006	

Die erhaltenen Werte lassen erkennen, dass die Gegenwart von 9 Mol. MoO₃ die Genauigkeit der Arsenbestimmung nicht beeinflusst, dass aber mit steigendem Molybdängehalte ein geringes Anwachsen der Werte für Arsensäure stattfindet, was offenbar auf ein Mitfallen von Molybdäntrioxyd oder Magnesiummolybdat zurückzuführen ist. Der hierdurch verursachte Fehler ist aber so gering, dass er für die Berechnung des Prozentgehaltes an Arsensäure kaum bemerkbar und auf die Aufstellung einer Formel gänzlich ohne Einfluss ist! Legt man beispielsweise den am meisten von dem berechneten abweichenden Wert von 0,201 g für die Analyse eines Körpers, der 5 ⁰/₁₀ As₂O₅ und das Molekularverhältnis As₂O₅ : MoO₃ = 1 : 18 enthält, zu Grunde, so würden bei Anwendung von 1 g Substanz, statt 0,05 g, 0,05025 g gegen 0,5633 g MoO₃ gefunden werden, das heisst statt des Molekularverhältnisses As₂O₅ : MoO₃ = 1 : 18 dasjenige = 1 : 17,90 sich ergeben! Die Wahl der Formel würde also gänzlich eindeutig sein!

Eine doppelte Fällung des Arsens ist also, auch wenn die ammoniakalische Lösung des Arsenmolybdates ohne vorhergehende Zersetzung mit Schwefelsäure, mit Magnesiamischung behandelt wird, nicht nötig, wenn etwa 9 Mol. MoO₃ auf 1 Mol. As₂O₅ vorhanden sind, was für die Analyse der Arsenmolybdate eine grosse Bequemlichkeit bedeutet¹⁾.

1) Cf. Dissertation von Mach, Berlin 1892.

B. Einfluss von Schwefelsäure auf die Trennung des Arsens und Molybdäns durch Magnesiamischung.

Bei den folgenden Versuchen wurde von der Voraussetzung ausgegangen, dass ursprünglich eine Verbindung, welche auf 1 Mol. As_2O_3 , 9, beziehungsweise 18 Mol. MoO_3 enthält, vorliegt, beide Sulfide vorher gefällt und reoxydiert worden seien und nun die Fällung in geschilderter Weise bewirkt werde.

Es wurden daher je 50 cc der in oben erwähnter Weise bereiteten Arsenlösung, nach Zusatz derjenigen Menge Schwefelsäure in Form von Ammoniumsulfat, welche der äquivalenten Menge Arsentrisulfid entsprechen würde, für sich gefällt, sodann wurde bei Gegenwart von 9, beziehungsweise 18 Mol. MoO_3 in entsprechender Weise verfahren.

Um auch die Konzentration der Lösungen möglichst gleichmäßig zu halten, wurden bei den Analysen 9 und 10 (siehe unten), beziehungsweise 11 und 12 (siehe unten), bei denen 4,644 g, respektive 8,944 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ hinzugefügt werden mussten, diese Mengen vorher in 25 und 50 cc Wasser gelöst.

No.		H_2O cc	gef. $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ g	gef. As_2O_5 g	ber. As_2O_5 g
7	50 cc As-Lösung + 0,344 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	—	0,2730	0,2025	0,2000
8	50 cc As-Lösung + 0,344 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	—	0,2730	0,2025	0,2000
9	50 cc As-Lösung + 0,344 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ } 25 cc Mo-Lösung + 4,300 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ }	25	0,2797	0,2077	0,2000
10	50 cc As-Lösung + 0,344 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ } 25 cc Mo-Lösung + 4,300 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ }	25	0,2757	0,2045	0,2000
11	50 cc As-Lösung + 0,344 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ } 50 cc Mo-Lösung + 8,600 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ }	50	0,2770	0,2055	0,2000
12	50 cc As-Lösung + 0,344 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ } 50 cc Mo-Lösung + 8,600 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ }	50	0,2760	0,2047	0,2000

Wie ersichtlich wird also hier der Arsengehalt wegen Mitfallens von basischem Magnesiumsulfat durchweg zu hoch gefunden, und zwar wächst der Fehler im allgemeinen mit steigendem Schwefelsäuregehalte. Offenbar ist aber auch, wie ein weiterer Vergleich mit den Analysen

11 und 12 zeigt, die benutzte Wassermenge von Einfluss auf die Fehlergrösse.

Wird jedoch nach 48-stündigem Stehen des Niederschlages und Abfiltrieren desselben der Filterinhalt in verdünnter, heisser Salzsäure gelöst und nach Zusatz von einigen Kubikzentimetern Magnesiamischung mit Ammoniak übersättigt, so lässt sich, wie die folgenden Zahlen zeigen, diese Fehlerquelle für Arsen allein vollständig eliminieren.

Die in der folgenden Tabelle verzeichneten Werte wurden genau wie oben beschrieben, erhalten, nur wurde eine As-Lösung benutzt, von der 50 cc als Mittel von zwei Bestimmungen $0,2710\text{ g Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0,2010\text{ g As}_2\text{O}_5$ ergaben.

No.		H ₂ O cc	gef. Mg ₂ As ₂ O ₇	gef. As ₂ O ₅	ber. As ₂ O ₅
13	50 cc As-Lösung + 0,344 g (NH ₄) ₂ SO ₄	—	0,2708	0,2009	0,2010
14	50 cc As-Lösung + 0,344 g (NH ₄) ₂ SO ₄	—	0,2710	0,2009	0,2010
15	50 cc As-Lösung + 0,344 g (NH ₄) ₂ SO ₄ } 25 cc Mo-Lösung + 4,300 g (NH ₄) ₂ SO ₄ }	25	0,2725	0,2021	0,2010
16	50 cc As-Lösung + 0,344 g (NH ₄) ₂ SO ₄ } 25 cc Mo-Lösung + 4,300 g (NH ₄) ₂ SO ₄ }	25	0,2720	0,2018	0,2010
17	50 cc As-Lösung + 0,344 g (NH ₄) ₂ SO ₄ } 50 cc Mo-Lösung + 8,600 g (NH ₄) ₂ SO ₄ }	50	0,2735	0,2029	0,2010
18	50 cc As-Lösung + 0,344 g (NH ₄) ₂ SO ₄ } 50 cc Mo-Lösung + 8,600 g (NH ₄) ₂ SO ₄ }	50	0,2720	0,2018	0,2010

Während somit bei den Analysen No. 13 und 14 in vollständiger Bestätigung der von Friedheim und Michaelis gemachten Beobachtungen der theoretische Wert für Arsensäure erhalten wird, ist bei No. 15 bis 18 noch ein Fehler, dessen Grösse von der Menge der vorhandenen Schwefelsäure, beziehungsweise Molybdänsäure abhängt, zu konstatieren.

Aber auch hier ist die Differenz so klein, dass sie bei Aufstellung einer Formel unter den oben gemachten Annahmen nicht mehr in Betracht kommen würde.

C. Ausführung der Trennung.

Unter Benutzung der mitgetheilten Erfahrungen ergibt sich somit für die Analyse der Arsenvanadinmolybdate das folgende Verfahren:

Die schwefelsaure¹⁾ Lösung des Salzes wird mit Schwefelwasserstoff unter Druck gefällt²⁾, das Sulfidgemenge abfiltriert und mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf einem glatten Filter ausgewaschen. Der Niederschlag wird von demselben möglichst vollständig in eine Schale gespritzt, der Inhalt derselben auf dem Wasserbade eingedampft und der auf dem Filter verbliebene Rest mittels einiger Tropfen konzentrierten Bromwassers³⁾ gelöst, das überschüssige Bromwasser verdampft und sodann in üblicher Weise mit Salpetersäure, respektive Königswasser, oxydiert. Die erhaltene Lösung wird auf dem Wasserbade bis zur Schwefelsäurekonsistenz eingedampft und hierauf die beschriebene doppelte Fällung mit Magnesiamischung vorgenommen und das Arsen in üblicher Weise bestimmt.

Im Filtrat der ersten Fällung wird nach dem Fortdampfen des Alkohols das Molybdän in der Weise abgeschieden, dass man mit Ammoniumpolysulfid erwärmt, sodann mit Salzsäure oder Schwefelsäure schwach ansäuert, das Sulfid im Goochtiegel sammelt und in üblicher Weise in Molybdäntrioxyd überführt⁴⁾.

Das Filtrat der ursprünglichen Fällung mit Schwefelwasserstoff dient zur maßanalytischen Bestimmung des Vanadins mit Permanganat.

Über dieselbe ist folgendes zu bemerken: Während saure Vanatlösungen durch Schwefelwasserstoff nur bis zu Vanadintetroxyd reduziert werden, tritt unter den hier vorliegenden Verhältnissen, das heisst bei vorhergehender Abscheidung von Arsen und Molybdän durch Schwefelwasserstoff unter Druck, bisweilen eine weiter gehende Reduktion desselben ein, deren Intensität von der Dauer des Erhitzens und anderen Momenten abhängig zu sein scheint.

Als zum Beispiel ein Gemenge von Ammoniummolybdat, -arseniat und -vanadat, welches $0,1346\text{ g NH}_4\text{VO}_3$ und $\text{MoO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{As}_2\text{O}_5 = 17,5 : 3 : 1$ enthielt, in der oben beschriebenen Weise behandelt wurde, hatte das von der Schwefelwasserstofffällung stammende Filtrat eine grüne, auch nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade beständige Färbung.

¹⁾ Die Lösung wird mit Schwefelsäure, nicht mit Salzsäure angesäuert, um im Filtrate der Sulfide des Arsens und Molybdäns in bequemer Weise die Titration des Vanadins mit Kaliumpermanganat bewirken zu können.

²⁾ Im anorganischen Laboratorium der Universität Bern werden zu solchen Zwecken mit Vorteil „Seltersflaschen“ von etwa $\frac{1}{2}\text{ l}$ Inhalt mit sogenanntem Patentverschluss seit drei Jahren gebraucht.

³⁾ Die Oxydation mit Bromwasser ist nur bei Anwesenheit geringer Mengen des Niederschlages glatt durchführbar.

⁴⁾ Im Filtrate der wiederholten Arsenfällung konnte in den meisten Fällen Molybdän nicht in bestimmbar Mengen nachgewiesen werden.

Auch als die in einen Kolben gespülte Lösung mit schwefliger Säure in üblicher Weise reduziert wurde, blieb die Grünfärbung bestehen. Zur Reoxydation waren 14,5 cc einer Kaliumpermanganatlösung, von der 1 cc 0,010591 mg V_2O_5 entsprachen, erforderlich, während gemäß der Untersuchung des Ammoniumvanadats allein hierzu nur 9,86 cc erforderlich sein sollten (entsprechend 77,60 % V_2O_5).

Es ist also beinahe $1\frac{1}{2}$ -mal soviel Sauerstoff, als zu erwarten war, zur Oxydation verbraucht worden, das heisst das Vanadinpentoxyd ist nicht nach der Gleichung $V_2O_5 - O = V_2O_4$, sondern nach derjenigen $2V_2O_5 - O_3 = V_4O_7$, zu einem Gemenge von V_2O_4 und V_2O_3 reduziert worden.

Als nunmehr die mit Kaliumpermanganat oxydierte Lösung wiederum mit schwefliger Säure reduziert wurde, trat die normale Blaufärbung des Vanadyls auf und es wurden bei wiederholter Titration nur 9,9 cc $KMnO_4$, das heisst die theoretische Menge, entsprechend 77,80 % V_2O_5 statt 77,60 % V_2O_5 verbraucht.

Daraus ergibt sich das folgende Verfahren für die Bestimmung des Vanadins im vorliegenden Falle: Das Vanadin enthaltende Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlags wird in einer Porzellanschale auf ein passendes Volumen eingedampft, in einen Kolben von etwa einem Liter Inhalt gespült, mit $\frac{n}{20}$ -Kaliumpermanganat in mässiger Wärme oxydiert, dann erst mit schwefliger Säure in üblicher Weise reduziert und nunmehr die definitive Titration des Vanadins mit Permanganat vorgenommen.

III. Methode.

Die geschilderte Methode gibt bei grösseren Mengen von Arsen ganz vortreffliche Resultate. Wendet man aber geringe Substanzmengen an (vergleiche oben), so wachsen die unvermeidlichen Fehler. Zudem macht die doppelte Fällung des Arsens sie zu einer äusserst zeitraubenden. Man versuchte deswegen, dasselbe durch Destillation von Vanadin und Molybdän gleichzeitig zu trennen¹⁾.

¹⁾ Es gelingt nicht, das Arsen dadurch zu entfernen, dass man die Substanzen in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase in einem Strome trockenen Wasserstoffs erhitzt; trotz hoher angewendeter Temperaturen erwies sich der verbleibende Rückstand bei der Prüfung im Marsh'schen Apparate stets als arsenhaltig.

Eben so wenig war es möglich, das Arsen als Sulfid dadurch zu verflüchtigen, dass man die mit Schwefelblumen gemischte Substanz im trockenen Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoffstrom erhitzte.

Die von Fischer angegebene, von Hufschmidt, Classen und Ludwig modifizierte Methode der Reduktion des Arsenpentoxyds zu Trioxyd mit Ferrochlorid und Abdestillation des Arsentrichlorids ist, wenn es sich lediglich um die Bestimmung von Arsen handelt, wie bekannt, durchaus empfehlenswert, zumal sie noch den Vorteil bietet, das Arsen im Destillat titrimetrisch bestimmen zu können.

Sie hat jedoch den Nachteil, dass die Bestimmung der das Arsen begleitenden anderen Elemente, infolge der grossen sich anhäufenden Mengen von Ferro- und Ferrisalz ausserordentlich erschwert wird, falls deren Abscheidung nicht mit Leichtigkeit aus der salzsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gelingt, was für Molybdän nur bedingt, für Vanadin überhaupt nicht der Fall ist.

Diese Schwierigkeit suchten Friedheim und Michaelis¹⁾ 1895 durch Einführung des Methylalkohols als Reduktionsmittel zu beheben. Der Vorteil der Classen-Hufschmidt'schen Modifikation, nämlich die Möglichkeit, durch einmalige Destillation das Arsen zu entfernen, geht hierbei jedoch verloren, da dieselbe, um die Gesamtmenge des Arsens auszutreiben, viermal wiederholt werden muss, und ausserdem der mit übergehende Methylalkohol die unmittelbare Titration des Arsens oder die Bestimmung des Arsens mittels Schwefelwasserstoffs unmöglich macht. Die infolge dessen erforderlich werdende Fällung des Arsens mittels Magnesiamischung macht aber dann gleichfalls eine vorhergehende, sehr unbequeme Oxydation mit Salpetersäure notwendig. Diese Methode liefert zwar befriedigende Resultate, ohne aber eine Zeitersparnis oder grössere Genauigkeit, beziehungsweise Bequemlichkeit, gegenüber der oben geschilderten zu bieten.

Eine von Piloty und Stock²⁾ — zunächst zur Trennung von Arsen und Antimon — 1897 benutzte Methode beruht auf der Tatsache, dass aus einer siedenden Lösung, gleichgültig ob dieselbe Arsenpentoxyd oder -trioxyd enthält, bei gleichzeitigem Einleiten von Schwefelwasserstoff und Salzsäure kein Arsensulfid gefällt wird, vielmehr in kurzer Zeit alles Arsen als Trichlorid verflüchtigt werden kann. Unter Benutzung eines geeigneten Apparates sammelt sich in einer Vorlage sämtliches Arsen als Sulfid an, das abfiltriert, in konzentrierter Kalilauge gelöst und mit Bromwasser oxydiert wird, worauf nach dem An-

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **28**, 1414; diese Zeitschrift **39**, 708.

2) Ibidem, **30**, 1649; diese Zeitschrift **39**, 706.

siuern mit Salzsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bei 70° das Arsen als Pentasulfid gefällt wird. Aus der in dem Kolben zurückbleibenden Lösung fällt man in der Kälte das Antimon durch Schwefelwasserstoff aus.

Aus einem Gemenge von Arseniat und Molybdat gelang es uns, sowohl mit Hilfe der Fischer'schen als der Piloty'schen Methode, das Arsen vollständig zu verflüchtigen. Sobald aber Vanadin zugegen war, fanden sich in den Destillationsrückständen stets noch beträchtliche Mengen von Arsen. Um diese Reste zu verflüchtigen, musste man wiederholt Salzsäure nachfüllen und von neuem destillieren.

Dabei erhält man aber sehr grosse Destillate, welche wegen der beträchtlichen Menge anwesender Salzsäure nicht direkt nach den Angaben Piloty's behandelt werden konnten, sondern in jedem Falle erst zu verdampfen waren. Hierdurch wird aber die erforderliche Genauigkeit der Arsenbestimmung keineswegs begünstigt, da die Verflüchtigung von Arsentrichlorid vermieden werden muss und die grossen Mengen von Säuren leicht Verunreinigungen in die Analyse hineinbringen.

Auch die von Rohmer¹⁾ im Jahre 1901 angegebene Methode — Destillation mit Chlorwasserstoffgas und Schwefeldioxyd — ergab uns für unsere Zwecke aus denselben Ursachen keine brauchbaren Resultate.

A. Trennung des Arsens von Vanadin und Molybdän durch Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure.

Unter geeigneten Bedingungen gelingt es, wie Gooch und Browning²⁾ gezeigt haben, Arsenpentoxyd durch Jodwasserstoff und Schwefelsäure zu Trioxyd zu reduzieren und dieses dann jodometrisch zu bestimmen. Während hierbei derartig gearbeitet wird, dass eine Verflüchtigung des Arsens vermieden wird, kann nach Gooch und Danner³⁾ dasselbe auch vollständig nach Zusatz von Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure abdestilliert worden.

Ihre diesbezügliche Mitteilung bezieht sich jedoch lediglich auf die Bestimmung des Antimons in einem Gemenge von Arsen- und Antimon-salz: aus demselben wird nach Zusatz von Kaliumjodid und Chlorwasser-

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 33.

2) Sill. Amer. Journ. **40**, 66 (1890); diese Zeitschrift **31**, 318. Vergl. auch Gooch und Morris Sill. Amer. Journ. [4] **10**, 151 (1900).

3) Sill. Amer. Journ. **42**, 308 (1891); diese Zeitschrift **32**, 473.

stoffsäure unter Innehaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen und bei dauerndem Durchleiten von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure das Arsen entfernt und darauf das zurückbleibende Antimontrioxyd jodometrisch bestimmt.

Über die Ermittlung des Arsens im Destillat werden Angaben von ihnen nicht gemacht. Dieselbe ist in der Tat mit Schwierigkeiten verbunden, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Wir haben diese Methode so modifiziert, dass sie sich leicht für die Trennung des Arsens von Vanadin und Molybdän benutzen lässt und ferner ermittelt, in welcher Weise sich das abdestillierte Arsen am besten bestimmen lässt.¹⁾

Zunächst wurde in der Weise gearbeitet, dass ein Fraktionierkolben von 200 cc Inhalt, dessen Ableitungsrohr mit zwei mit Wasser gefüllten Péligot'schen Vorlagen verbunden war, benutzt wurde. Zu einem Gramm der zu untersuchenden Substanz wurden 1—1½ g KJ und 100 cc HCl (spez. Gew. 1,19) hinzugegeben und behufs ruhigen Siedens und schnelleren Austreibens des Arsens ein Strom von Wasserstoff, zuerst langsam, später schneller durch den ganzen Apparat geleitet. Die Dauer der Destillation betrug im Durchschnitt 30 Minuten und es wurde besonders darauf Wert gelegt, den Kolbeninhalt soweit als möglich zu konzentrieren. Das in der Vorlage befindliche, stark saure Destillat wurde zunächst von dem in fester Form ausgeschiedenen Jod durch Filtration über Glaswolle getrennt, sodann das gelöste Jod durch vorsichtigen Zusatz von schwefliger Säure entfernt und nun Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Wurde hierbei sofort nach der Entfärbung Schwefelwasserstoff in die Lösung eingeleitet, so blieb, obgleich kein Überschuss von schwef-

1) Die Gooch-Danner'sche Arbeit ist zwar in den Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin **25**, Referatenband S. 87 (1892), ebenso im Chemischen Zentralblatt 1892, I, S. 336 und in dieser Zeitschrift **32**, 473, ausführlich zitiert aber von Michaelis und mir übersehen worden. Andernfalls hätten wir wohl kaum Methylalkohol benutzt, sondern gleich den Vorschlag von Gooch und Danner aufgegriffen. Auch bei Piloty und Stock (1897) und Rohmer (1901) ist sie nicht erwähnt, und ich wurde erst nach Abschluss der obigen Untersuchungen durch das treffliche Werk von Meinecke-Westphal, in welchem sie in Band II, S. 192 und 224 zitiert ist, Ende 1904, auf dieselbe aufmerksam.

Damit hängt es zusammen, dass ich auf dem Internat. Kongress für angew. Chemie 1904 (Vergl. Bd. I der Verhandlungen S. 407) die Methode der Destillation mit Kaliumjodid und Salzsäure als von mir aufgefunden bezeichnet habe; ein Irrtum, den ich hiermit ausdrücklich korrigiere. Friedheim.

liger Säure zugegen war, die Fällung des Arsens zunächst aus und trat erst nach längerem Einleiten des Gases ein.¹⁾ Das so erhaltene Sulfid war missfarbig und liess sich schlecht filtrieren.²⁾ Leitete man jedoch den Schwefelwasserstoff erst einige Stunden nach der Entfärbung mit schwefliger Säure ein, so trat die Fällung sofort auf, das gebildete Sulfid hatte die gewöhnliche Beschaffenheit und setzte sich gut ab. Deswegen wurde mit dem Beginn des Einleitens stets einige Zeit gewartet.

Das Sulfid wurde nach der Oxydation mit Salpetersäure und doppelter Fällung mit Magnesiamischung als Pyroarseniat zur Wägung gebracht. Die erhaltenen Resultate finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

No.		Gefunden	Gefunden	Berechnet
		Mg ₂ As ₂ O ₇	As ₂ O ₅	As ₂ O ₅
		g	g	g
19	50 cc As-Lösung	0,2708	0,2009	0,2011
20	50 cc As-Lösung	0,2715	0,2014	0,2011
21	25 cc As-Lösung + 12,5 cc Mo-Lösung	0,1355	0,1005	0,1005
22	25 cc As-Lösung + 12,5 cc Mo-Lösung	0,1362	0,1010	0,1005

Die Methode ermöglicht also eine sichere Bestimmung des Arsens und eine bequeme des Molybdäns, da der Destillationsrückstand, nach dem Aufnehmen mit Salzsäure und Wasser, durch Schwefelwasserstoff direkt gefällt werden kann.

Sie versagt aber bei Anwesenheit von Vanadin, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

No.		Gefunden	Gefunden	Berechnet
		Mg ₂ As ₂ O ₇	As ₂ O ₅	As ₂ O ₅
		g	g	g
23	25 cc As-Lösung + 12,5 cc Mo-Lösung + 1,22 g NH ₄ . VO ₃	0,1240	0,0920	0,1005
24	25 cc As-Lösung + 12,5 cc Mo-Lösung + 1,22 g NH ₄ . VO ₃	0,1230	0,0912	0,1005

¹⁾ Eine Folge der nur teilweisen Reduktion der vorhandenen Arsensäure durch Jodwasserstoffsäure (s. u. S. 681).

²⁾ Weil Schwefel sehr fein verteilt mit ausfällt.

Zwar lassen sich auch hier durch 4—5-malige Wiederholung der Destillation mit frischen Mengen Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure die richtigen Werte erhalten. Dann leidet aber die Methode wegen des grossen Volumens der arsenhaltigen Destillate an den oben geschilderten Übelständen.

Dieselben können jedoch dadurch beseitigt werden, dass man für die Destillation einen weit kleineren Destillationskolben benutzt und die ganze Operation im Bunsen-Finkener'schen Apparat ausführt.¹⁾ So gelingt es — auch bei Gegenwart von Vanadin — in kürzester Zeit die Destillation in einer Operation derartig durchzuführen, dass sich im Rückstande nicht einmal mehr mit Hilfe der Marsh'schen Probe Arsen nachweisen liess. —

Die Ausführung der gesamten Analyse gestaltet sich daher für die Arsenvanadinmolybdate wie folgt:

Zu je 1 g der in den Kolben hineingewogenen Substanz werden 1—1½ g KJ und 70 cc HCl (spez. Gew. 1,19) hinzugesetzt, der Kolben sodann mit dem gut eingeschliffenen Ableitungsrohr verschlossen und die Destillation sofort begonnen,²⁾ wobei, um einer etwaigen Verflüchtigung von Arsentrichlorid vorzubeugen, für gute Kühlung der Vorlage durch auffliessendes Wasser zu sorgen ist. In der ersten Periode der Destillation tritt, infolge der durch die Oxydation der Jodwasserstoffsäure bedingten Ausscheidung von Jod und dessen Verflüchtigung, leicht eine Verstopfung des Ableitungsrohres ein, was ein Stossen der Flüssigkeit im Kolben zur Folge haben kann. Deswegen empfiehlt es sich, bis zur vollständigen Austreibung des Jods aus dem Rohre die Flamme sorgfältig durch Kleinerstellen zu regulieren, alsdann jedoch wieder mit der starken, ursprünglich benutzten Flamme zu arbeiten. Ein mechanisches Überreissen von Molybdän und Vanadin ist hierbei nicht zu beobachten. Nach 20 Minuten ist sämtliches Arsen abdestilliert. Die stark salzsaurer, in der Vorlage befindliche Lösung wird zunächst von dem aus-

1) Cfr. Friedheim, Quantitative Analyse II. Aufl., S. 114. Die Kugel des Destillationskolbens fasst hier zweckmässig 100 cc, der Hals hat eine Länge von etwa 125 mm und hat zwei eiförmige Erweiterungen, wodurch ein Überreissen der Flüssigkeit vermieden wird. Der Bauch der Absorptionsretorte hat einen Inhalt von 340 cc. Die Erweiterungen am Halse fassen 160, beziehungsweise 120 cc.

2) Es ist keineswegs nötig, erst die Lösung der Substanz und des Kaliumjodids abzuwarten, vielmehr kann die Destillation ohne weiteres durch heftiges Kochen eingeleitet werden.

geschiedenen Jod durch Filtration über Glaswolle getrennt, das Filtrat durch Zusatz einiger Tropfen schwefliger Säure entfärbt und mit Schwefelwasserstoff in bereits angegebener Weise behandelt.

Der Inhalt des Destillationskolbens enthält Molybdän und Vanadin in bereits reduziertem und daher zur Trennung durch Schwefelwasserstoff besonders geeignetem Zustande. Er wird mit heissem Wasser in eine Druckflasche gespült und mit Schwefelwasserstoff gefällt, worauf das Molybdäntrisulfid abfiltriert, in Trioxyd übergeführt und als solches gewogen wird.

Das Filtrat vom Schwefelmolybdän wird zunächst durch Eindampfen von der Salzsäure befreit, alsdann mit Schwefelsäure aufgenommen, mit Kaliumpermanganat reoxydiert, sodann mit schwefliger Säure reduziert und mit Kaliumpermanganat titriert.

B. Überführung des Destillats in Ammoniummagnesiumarseniat.

Um die unbequeme Abscheidung mit Schwefelwasserstoff und die doppelte Fällung mit Magnesiamischung zu vermeiden, wurde versucht, das Arsen im Destillat direkt in Arsensäure und diese dann unmittelbar in Ammoniummagnesiumarseniat überzuführen.

1. Natur des Destillats.

Dasselbe enthält neben dreiwertigem auch fünfwertiges Arsen, bedeutende Mengen Jodwasserstoff und Chlorwasserstoff¹⁾. Destilliert man es bei der Temperatur des siedenden Wasserbades, so entweicht sofort Arsentrichlorid: es kann also nicht ohne Arsenverlust konzentriert, muss vielmehr unmittelbar oxydiert werden.

2. Oxydation des Destillats.

a) Mit Kaliumchlorat. Das ausgeschiedene feste Jod wird durch Glaswolle abfiltriert, die durch gelöstes Jod gelb gefärbte, salzsaure Lösung mit Kaliumchlorat bis zur möglichst vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit versetzt und der Überschuss von Säure

¹⁾ Nach dem Ausschütteln des freien Jods mit Chloroform tritt nach kurzem Stehen sowohl an der Luft wie bei Abschluss derselben wieder Jodfärbung auf, die also auch auf die Einwirkung des Pentoxyds auf Jodwasserstoffsäure zurückzuführen ist. As^v kann direkt mit Magnesiamischung, As^{III} mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden.

eingedampft. Sodann wird mit heissem Wasser aufgenommen, in ein Becherglas gespült und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Hierbei scheidet sich ein dicker, braunroter Niederschlag aus, der, wie die qualitative Untersuchung ergab, aus Jodstickstoff besteht. Man versetzt nichtsdestoweniger mit Magnesiamischung. Nach einiger Zeit ist die Zersetzung des Jodstickstoffs eingetreten und nach 48 Stunden wird filtriert.

Die Brauchbarkeit dieser Methode geht aus den im folgenden mitgeteilten Resultaten hervor:

Es wurde eine Arsensäurelösung von bestimmtem Gehalt, wie eben beschrieben, destilliert und das Destillat wie angegeben behandelt.

No.	Angewandte Lösung	G e f u n d e n		Durch direkte Fällung erhalten
		<i>g</i>	%	
25	20 cc	0,3604 $\text{Mg}_2 \text{As}_2 \text{O}_7$	62,52 $\text{As}_2 \text{O}_5$	} 62,59 % $\text{As}_2 \text{O}_5$
26	20 cc	0,3607 $\text{Mg}_2 \text{As}_2 \text{O}_7$	62,57 $\text{As}_2 \text{O}_5$	

b) Mit Brom in alkalischer Lösung. Man übersättigt die stark salzsaure Lösung unmittelbar mit festem, reinem Ätznatron oder Ätzkali, oxydiert mit Bromwasser, dampft auf eine passende Konzentration ein, säuert mit Salzsäure an, macht ammoniakalisch und fällt nun mit Magnesiamischung. Wegen der grossen Menge von Salzen ist dies natürlich mit Unbequemlichkeiten verbunden, nichtsdestoweniger werden aber bei vorsichtigem Arbeiten, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, brauchbare Werte erhalten.

No.	Angewandte Lösung	G e f u n d e n		Durch direkte Fällung erhalten
		<i>g</i>	%	
27	20 cc	0,3610 $\text{Mg}_2 \text{As}_2 \text{O}_7$	62,62 $\text{As}_2 \text{O}_5$	} 62,61 % $\text{As}_2 \text{O}_5$
28	20 cc	0,3605 $\text{Mg}_2 \text{As}_2 \text{O}_7$	62,57 $\text{As}_2 \text{O}_5$	

Von den geschilderten Methoden verdient die erstere den Vorzug, weil die sich ausscheidenden Salzmengen geringer sind. Immerhin ist

sie auch noch nicht gerade bequem zu nennen, und es wurde infolge dessen versucht, noch weitere Oxydationsmittel des Arsentrioxyds heranzuziehen.

3. Oxydation mit Chlorwasser.¹⁾

Wie in einer Retorte durchgeführte Vorversuche ergaben, bedarf es nur eines dauernden Zusatzes von demselben zu der Lösung, um das Arsen so vollständig zurückzuhalten, dass in dem Destillat, auch mit der Marsh'schen Probe, keine Spur von demselben nachzuweisen ist.

Man verdampft demgemäss den Inhalt der Destillationsvorlage auf dem siedenden Wasserbade unter dauerndem Zusatz von Chlorwasser auf ein geringes Volumen, aber noch nicht bis zur Sirupkonsistenz, nimmt mit etwas Wasser auf, übersättigt mit Ammoniak und fällt mit Magnesiamischung. Auch hierbei scheidet sich Jodstickstoff aus, womit jedoch keine Unbequemlichkeiten verbunden sind, da das oben auseinandergesetzte gilt.

No.		G e f u n d e n	
		$Mg_2 As_2 O_7$	$As_2 O_5$
29	angewendet je 10 cc einer Lösung, enthaltend 0,3848 g $As_2 O_5$, durch direkte Fällung mit Magnesiamischung ermittelt.	0,5202	0,3858
30		0,5183	0,3845
31		0,5194	0,3854
32		0,5186	0,3848
33		0,5195	0,3854
34		0,5197	0,3856

Die Bildung des Jodstickstoffes lässt sich in einfacher Weise dadurch verhindern, dass man auf dem Wasserbad direkt bis zur Sirupkonsistenz eindampft. Dabei geht, wie sich leicht nachweisen lässt, Chlorjod fort. Man nimmt dann einfach den sirupösen Rückstand

¹⁾ Wasserstoffsuperoxyd empfiehlt sich nicht zur Oxydation. In saurer Lösung entwickeln sich grosse Mengen von Chlor. Ein vorheriger Zusatz von Ammoniak würde wieder zuviel Ammoniumsalze erzeugen.

mit Wasser auf, übersättigt mit Ammoniak und fällt in üblicher Weise. Die erhaltenen Resultate entsprechen den vorher angegebenen.

C. Überführung des Destillats in Arsensäure und Wägung des Arsens als Pentoxyd.

Die Fällung mit Magnesiamischung lässt sich vollständig umgehen, wenn man nach dem Vorschlage von Vaughan und Douglas¹⁾, sowie von Bäckström²⁾ das Arsen als Pentoxyd bestimmt.

Die genannten Autoren haben nachgewiesen, dass das Arsenpentoxyd noch bei schwacher Rotglut beständig ist, und haben oxydiertes Schwefelarsen, also Gemenge von Arsensäure und Schwefelsäure, ohne Verlust an Arsen in Arsensäure verwandelt und in dieser Weise das Arsen zur Wägung gebracht.

Friedheim und Michaelis haben gezeigt³⁾, dass Arsensäure allein sich so vortrefflich in wägbare Form überführen lässt, dass aber bei Gegenwart von Schwefelsäure leicht schon Arsentrioxyd fortgeht, während noch Schwefelsäure vorhanden ist.

Hier sind also grade günstige Bedingungen für Anwendung dieser Wägungsform vorhanden, und es gelingt in der Tat unter Beobachtung bestimmter Versuchsbedingungen durch direktes Erhitzen der zurückbleibenden sirupösen Arsensäurelösung absolut scharfe Werte zu bekommen. Dies wird durch die folgenden Versuche bewiesen:

35. 10 cc einer Lösung von Arsensäure enthielten 0,3846 g. Diese wurden in der beschriebenen Weise der Destillation unterworfen, das Destillat unter Zusatz von Chlorwasser eingedampft, der sirupöse Rückstand mit Wasser aufgenommen, in einen Platintiegel hineingespült, wiederum auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft und nun auf dem Finkenturm bei allmählig gesteigerter Temperatur erhitzt.

Die erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Gewicht des Inhalts nach halbstündigem Erhitzen auf 300° im Platintiegel und nach einstündigem Trocknen über Kalziumchlorid: 0 3968 g.

Lässt man den Tiegel nunmehr längere Zeit über Kalziumchlorid stehen, so entzieht das scharf getrocknete Arsenpentoxyd jenem Wasser. Daraus ergibt sich, dass es zweckmäfsig ist, den ganzen Tiegel in ein

¹⁾ Amer. Chemist. 7, 348 (1877).

²⁾ Diese Zeitschrift 31, 663 (1890).

³⁾ Diese Zeitschrift 34, 538 (1895).

äusserst gut verschliessbares Wägegglas zu bringen und in dieser Weise nachher auch das Gewicht des Pentoxydes zu bestimmen.

Bei 420° ergab der in dieser Weise zur Wägung gebrachte Rückstand ein Gewicht von 0,3902 g, bei 460° ein solches von 0,3813 g.

Bei dieser Temperatur war also ein Gewichtsverlust eingetreten, der auf Bildung und Verflüchtigung von Arsentrioxyd zurückzuführen ist: in der Tat waren am Deckel des Platintiegels die charakteristischen Kristalle desselben zu erkennen.

Die geeignete Temperatur liegt also offenbar zwischen 420 und 460° .

36. Zur Ermittlung derselben wurden 0,0384 g As_2O_5 als wässrige Lösung von Arsensäure wieder destilliert und in beschriebener Weise verfahren.

Gefunden bei	430°	=	0,0383 g
«	«	435°	= 0,0385 g
«	«	440°	= 0,0379 g
«	«	450°	= 0,0381 g

Daraus ergibt sich, dass Temperaturen von 435 — 450° für die Bestimmung sehr geeignet sind. (Die Messung geschah mit einem mit Stickstoff gefüllten Thermometer, bezogen von Geissler in Bonn a. Rh., geeicht von der Normal-Eichungskommission).

So erhaltenes Arsenpentoxyd zeigt, falls das Wägegglas nicht äusserst gut eingeschliffen ist, infolge der stark hygroskopischen Eigenschaft, doch leicht wieder eine Gewichtszunahme über Kalziumchlorid.

Benutzt man jedoch Phosphorpentoxyd als Trockenmittel, so kann das Wägegglas ganz fortgelassen werden, und es ist selbst nach 48-stündigem Stehen im Exsikkator keine Gewichtszunahme zu konstatieren.

Folgende Resultate zeigen die Brauchbarkeit dieser Methode:

Angewendet: je 0,0384 g.

G e f u n d e n :	D i f f e r e n z :
37. 0,0385 g	+ 0,0001 g
38. 0,0382 g	— 0,0002 g
39. 0,0378 g	— 0,0006 g
40. 0,0381 g	— 0,0003 g
41. 0,0379 g	— 0,0005 g
42. 0,0383 g	— 0,0001 g

Als einfachste Methode zur Analyse der Arsenvanadinmolybdate ergibt sich also die folgende:

Die Substanz wird in beschriebener Weise (vergl. S. 680) mit Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure destilliert. Das Destillat wird unter stetem Zusatz von Chlorwasser eingedampft, das Arsen entweder direkt in Pentoxyd verwandelt und als solches gewogen oder mit Magnesiamischung gefällt und als Pyroarseniat zur Wägung gebracht.

Im Kolbenrückstand werden Vanadin und Molybdän, wie oben (S. 681) angegeben, bestimmt.

Die geschilderte Methode der Destillation und Bestimmung des Arsens ist so eminent einfach, dass es wohl erübrigt, ihre Vorteile vor anderen Verfahren hervorzuheben. Es soll hier nur mit Rücksicht auf andere im Gang befindliche Untersuchungen ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass sie auch mit grösstem Vorteil zur Trennung des Arsens von anderen Elementen benutzt werden kann.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität, April 1905.

Studien über die Elementaranalyse organischer Substanzen.

Von

Dr. Hugo Hermann.

Seit Liebig das Problem der Elementaranalyse organischer Substanzen durch die gravimetrische Bestimmung ihrer Verbrennungsprodukte gelöst hat, haben viele Chemiker dieses Verfahren zu verbessern versucht, teils in der Absicht, die notwendigen Apparate zu vereinfachen oder ihre Wirkungsweise zu erhöhen, teils zum Zweck der Bestimmung der ausser Kohlenstoff und Wasserstoff etwa noch vorhandenen Elemente.

Alle diese Verfahren wurden an mehreren Substanzen erprobt und, wenn sie gute Resultate gaben, empfohlen. Hierbei wurde freilich übersehen, dass ausser den leicht erkennbaren Fehlerquellen (Hygroskopizität des Kupferoxydes und der Kautschukstopfen etc.) den betreffenden Verfahren noch andere Mängel anhaften konnten, die in dem immerhin schon komplizierten Fall der Verbrennung organischer Körper schwer zu erkennen sind.

In der vorliegenden Arbeit soll nun über Versuche berichtet werden, deren Zweck die Aufsuchung solcher Fehlerquellen war.