

Das beschriebene Verfahren ist auch zur Trennung des Arsens von anderen Elementen geeignet, nur das Quecksilber geht in Form seines Chlorids teilweise ins Destillat.

Eine vergleichende Untersuchung über Methoden der quantitativen Antimonbestimmung ist von Carl Hallmann¹⁾ ausgeführt worden. Das Ergebnis seiner Versuche über die Bestimmung des Antimons durch Elektrolyse ist in dieser Zeitschrift schon an anderer Stelle²⁾ besprochen worden. Die Bestimmung des Antimons als Trisulfid wird gewöhnlich entweder nach F. Henz³⁾ oder nach G. Vortmann und A. Metzl⁴⁾ vorgenommen. Beide Methoden hat E. G. Beckett⁵⁾ in seiner Arbeit über die Bestimmung des Antimons als genau bezeichnet, vorzuziehen ist die Methode von Vortmann und Metzl, weil sie die bequemere und auch die genauere ist.

Das aus salzsaurer Lösung gefällte Antimontrisulfid enthält stets Chlor, das sich auch durch fortgesetztes Auswaschen nicht entfernen lässt. Die Menge des Chlors in dem nach Henz erhaltenen und bei 110° C. getrockneten Sulfid beträgt etwa 1%, in dem nach Vortmann und Metzl sich ergebenden Niederschlag etwa 0,4%. Beim Erhitzen der Niederschläge im Kohlensäurestrom bei 300° C. entweicht der grösste Teil des Chlors als Chlorwasserstoff, und es bleiben noch 0,15 bis 0,3% Chlor zurück.

Hallmann hält die Trisulfidmethode nicht für empfehlenswert, da es nicht gelingt, nach den bekannten Fällungsmethoden ein normal zusammengesetztes Trisulfid zu erhalten. Dasselbe ist ausser mit Schwefel auch noch mit anderen Elementen, wie Chlor und Sauerstoff, verbunden und zeigt selbst nach dem Glühen im Kohlensäurestrom noch einen Chlorgehalt. Beckett erhielt zwar durch Schmelzen bei 440° C. im Schwefelwasserstoffstrom ein sehr reines Trisulfid, doch ist die Bestimmung in dieser Ausführung als analytische Methode nicht verwendbar. Auch die indirekten Bestimmungsmethoden, welche auf der Zersetzung des Sulfids durch Salzsäure und der Bestimmung des entbundenen Schwefelwasserstoffs beruhen, sind auf gefälltes Antimonsulfid

1) Dissertation, Aachen 1911.

2) Vergl. diese Zeitschrift **51**, 762 (1912).

3) Vergl. diese Zeitschrift **46**, 593 (1907).

4) Diese Zeitschrift **44**, 525 (1905).

5) Inaugural-Dissertation, Zürich 1909; Chem. News **102**, 101.

nicht anwendbar und geben wegen der Unreinheit der Niederschläge fehlerhafte Resultate.

Bei der Bestimmung des Antimons als Tetroxyd oxydiert Beckett das Sulfid über Nacht unter einer Glasglocke bei Anwesenheit von rauchender Salpetersäure und übergießt dann das Oxyd mit rauchender Salpetersäure. Nach dem Abdampfen der Säure fügt man etwas Wasser und hierauf Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion hinzu, bringt zur Trockne und erhitzt zuerst im Luftbad, dann über dem Gebläse. Auf diese Weise wurde zwar ein schwefelfreies Oxyd, aber stets ein zu hohes Resultat erhalten. Die Bestimmung als Tetroxyd wird jedoch recht genau, wenn man das Oxyd im elektrischen Ofen auf 800 bis 900^o C. erhitzt und die Absorption von Feuchtigkeit während des Wägens verhütet.

Schon H. Baubigny¹⁾ hatte festgestellt, dass die Antimonsäure bei 800^o C. ziemlich rasch in Tetroxyd übergeht. Hallmann suchte die Temperatur genauer festzulegen und gelangte dabei zu dem Resultat, dass Antimonpentoxyd bei 320^o C. stabil ist und das Tetroxyd bei 820 bis 850^o C. Dazwischen bestehen Gemenge von beiden, von denen bei jeder Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht eingehalten wird. Oberhalb 850^o C. findet eine Zersetzung des Tetroxyds in Trioxyd und Sauerstoff statt. Hygroskopische Eigenschaften des Tetroxyds konnte Hallmann nicht beobachten.

Die Tetroxydmethode liefert daher nur dann genaue Resultate, wenn das Sulfid, wie oben beschrieben, nach Beckett behandelt und der Oxydrückstand zwischen 820 und 850^o C. im elektrischen Ofen erhitzt wird. Bei der Umwandlung des Antimonsulfids in Tetroxyd muss die Oxydation mit rauchender Salpetersäure recht oft wiederholt werden, damit sämtlicher Schwefel oxydiert wird. Die Vorschrift von Beckett, welcher nach der Oxydation mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt, hat sich, wie schon erwähnt, als brauchbar erwiesen. Auch die Anwendung von Quecksilberoxydpaste und Ammoniumnitrat nach Henz liefert ein schwefelfreies Oxyd.

Bei der Bestimmung des Antimons als Antimonpentoxyd nach G. Vortmann und A. Metz1²⁾ durch Glühen des Sulfids mit Eisenoxyd und Eisenoxydnitrat konnte Beckett keine zuverlässigen Resultate erhalten.

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift **46**, 595 (1907).

²⁾ Diese Zeitschrift **44**, 530 (1905).

Die maßanalytische Bestimmung des Antimons durch Titration des dreiwertigen Antimons bei Gegenwart von Weinsäure und Natriumbikarbonat mit Jodlösung wird von Beckett und von Hallmann als genau bezeichnet, nach ersterem sind die Resultate nur dann richtig, wenn das alte Atomgewicht des Antimons 122 benutzt wird.

Die neuerdings von O. Petriccioli und M. Reuter¹⁾ empfohlene Titration des Antimons mit Kaliumpermanganat in salzsaurer Lösung ergibt nach Hallmann bei einem Säureverhältnis von 1:5 genaue Resultate. Die Reaktion verläuft bei dieser Säurekonzentration stöchiometrisch. Bei grösserem Säuregehalt oder Anwesenheit von Alkalihalogenverbindungen treten Störungen ein. Auch in verdünnten Lösungen vollzieht sich die Titration viel langsamer, und es muss mehr Permanganat angewendet werden. Es empfiehlt sich, eine empirisch gegen Antimon eingestellte Permanganatlösung zu verwenden und nicht eine Lösung zu benutzen, welche eine berechnete Menge Permanganat enthält. Die Anwesenheit von Zinnchlorür beeinflusst, im Gegensatz zu Angaben von anderer Seite, unbedingt das Resultat. Bei der praktischen Anwendung des Verfahrens zur Bestimmung des Antimons im Hartblei wird eine abgewogene Menge (0,6 g) in 20 *ccm* Bromsalzsäure gelöst, das überschüssige Brom durch Kochen entfernt und portionsweise mit Natriumsulfit reduziert. Nach dem Verjagen der schwefligen Säure und Verdünnen mit 50 *ccm* Wasser wird mit Permanganat titriert. Eine durch vorhandenes Eisen verursachte Gelbfärbung der Lösung wird vor der Titration durch Phosphorsäure aufgehoben. Trotzdem erhält man als Endpunkt der Titration nicht den Rosaumschlag, sondern eine Gelbfärbung.

Sehr genau und innerhalb weiter Grenzen von der Säurekonzentration unabhängig ist die zuerst von St. Györy²⁾ vorgeschlagene und von H. Nissenson und Ph. Siedler³⁾ abgeänderte Titration des Antimons mit Kaliumbromat. Der von letzteren empfohlene Indigo ist als Indikator weniger geeignet, als das von Györy benutzte Methylorange. Kleinere Mengen von Kupfer und Eisen stören nicht, grössere Mengen müssen dagegen nach bekannten Methoden vom Antimon getrennt werden. Das hierbei erhaltene Antimonsulfid wird in konzentrierter Salzsäure gelöst, der Schwefelwasserstoff vollständig verjagt und das

1) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 116 (1904).

2) Diese Zeitschrift **32**, 415 (1893).

3) Diese Zeitschrift **43**, 117 (1904).

Antimon alsdann titriert. Die Titrationsen werden bei 60 bis 80° C. vorgenommen.

Bei der Hartbleianalyse ist die Bromatmethode der Permanganatmethode entschieden vorzuziehen. Das Hartblei wird, wie oben, in Bromsalzsäure gelöst, nach der Reduktion durch Natriumsulfit wird mit 20 *ccm* 15-prozentiger Salzsäure und 10 bis 20 *ccm* Wasser versetzt und bei Anwendung von drei Tropfen Methylorange mit der Kaliumbromatlösung bis zur Entfärbung titriert. Auch hier ist die durch das Eisen bedingte Gelbfärbung vor der Titration durch einen Zusatz von Phosphorsäure aufzuheben.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald**.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Neue Reaktionen des Diphenylamins gibt J. J. Lutschinsky¹⁾ an. Die blaue Färbung der schwefelsauren Diphenylaminlösung wird, wie durch Nitrate und Nitrite, auch durch reines Chlorwasser oder durch naszierendes Chlor hervorgerufen. Die Reaktion ist sehr empfindlich, indem sich in Gegenwart von Salzsäure schon weniger als 0,01 *mg* Kaliumbichromat nachweisen lässt. Unterchlorigsaures Kalium, Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat und Braunstein geben ähnliche Reaktionen. Ohne Salzsäurezusatz entstehen mit Bichromat grüne, mit Permanganat gelbe Lösungen. Wasserstoffsuperoxyd in 0,01-prozentiger Lösung färbt blau. Dieselbe blaue Färbung entsteht durch reinste, bei — 10° mit Platinelektroden frisch elektrolysierte und mit reinstem Wasser vorsichtig verdünnte Schwefelsäure; erwärmt man jedoch nach dem Elektrolysieren, so tritt die Reaktion nicht mehr ein.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zur Bestimmung des Arsens in organischen Verbindungen liefert Theodor St. Warunis²⁾ einen Beitrag. Er bespricht zu-

¹⁾ Chemiker-Zeitung **36**, 1239.

²⁾ Chemiker-Zeitung **36**, 1205.