

schliesslich verbleibende Rest der Flüssigkeit wird entfernt. Die gesammelten Kristallkrusten werden mehrere Tage in flacher Schicht an der freien Luft liegen gelassen, damit sich beim Trocknen das noch anhaftende überschüssige Ammoniak verflüchtigt. Dann werden die Kristallkrusten gepulvert, damit sie sich leicht lösen, und noch ein zweites Mal ohne Zugabe von Ammoniak umkristallisiert. Die Flüssigkeit ist jetzt nicht mehr ammoniakalisch, sondern zeigt schwach saure Reaktion, die zur Gewinnung des für die Herstellung des Molybdänreagens allein geeigneten sauren Ammoniummolybdats notwendig ist. Die Mutterlaugen können jetzt immer wieder bis auf einen kleinen Rest eingeeengt werden, sie färben sich schliesslich infolge leichter Reduktion etwas blau, geben aber brauchbare Kristallisationen. Molybdänsäure scheidet sich nicht mehr aus.

Die harten Kristallkrusten entfernt man aus den Kristallisierschalen und lässt sie auf nicht faserndem Fliesspapier an einem vor Staub geschützten Ort trocknen. Sie sind zur Herstellung des Molybdänreagens geeignet.

---

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

### II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

**Bestimmung und Trennung von Zinn, Antimon und Arsen.**  
Eine kritische Nachprüfung verschiedener Methoden zur Bestimmung und Trennung von Antimon und Zinn haben Eduard Cahen und G. T. Morgan<sup>1)</sup> vorgenommen.

Bei der Methode von Vortmann und Metz<sup>2)</sup> erhielten die Verfasser sowohl bei der Fällung des Antimons aus salzsaurer, wie auch aus phosphorsaurer Lösung vollständige Ausscheidung von reinem Antimontrisulfid, so dass sich die Bestimmung dieses Elementes sehr gut nach dieser Methode bewirken lässt. Vor der Wägung empfehlen die Verfasser die Erhitzung des Antimonsulfids im Kohlendioxidstrom auf 280° C und geben dafür einen geeigneten Glasapparat an. Ein zylindrisches, unten verjüngtes Glasrohr ist oben durch einen lose aufgesetzten hohlen Glasstopfen mit eingeschmolzenem Thermometer und seitlicher Zuleitungsröhre für das Kohlendioxid verschlossen. Auf seinem Boden über der Verjüngung liegt eine Porzellansiebplatte mit Asbestauflage. In diesem Rohre wird der Niederschlag gesammelt und dann im Kohlendioxidstrom getrocknet. Zum Erhitzen dient ein das untere enge Rohr umschliessender Ringbrenner.

<sup>1)</sup> The Analyst **34**, 3 (1909). — <sup>2)</sup> Diese Ztschrft. **44**, 525 (1905).

Während die Verfasser bei der Antimonbestimmung nach Vortmann und Metzl gute Resultate erhielten, fiel die Zinnbestimmung in dem phosphorsäurehaltigen Filtrat vom Antimonsulfid viel zu hoch aus. Das durch Abrösten des Schwefelzinns erhaltene Zinnoxid schmolz infolge seines Phosphorsäuregehaltes vollständig beim Glühen über dem Gebläse.

Bei der Untersuchung von Zinn-Antimonlegierungen nach Czerwek<sup>1)</sup> wurde die Substanz in einem Gemisch von 15 *ccm* Salpetersäure und 6 g Weinsäure in 15 *ccm* Wasser gelöst und aus der klaren Lösung das Zinn durch Phosphorsäure in geringem Überschuss ausgefällt. Die gelatinöse Fällung wurde nach kräftigem Rühren und kurzem Stehen auf dem Wasserbad abfiltriert, mit ammoniumnitrathaltigem Wasser ausgewaschen, in warmem Schwefelammon gelöst und daraus das Stannisulfid nach starker Verdünnung durch Ansäuern mit Schwefelsäure ausgefällt. Das zur Wägung gebrachte Zinnoxid war etwas antimonhaltig. Geringe Mengen Zinn, Kupfer und Blei fallen mit dem Zinn zusammen als Phosphat aus, bleiben aber bei der Behandlung des letzteren mit Schwefelammon zurück. Das Antimon wurde im Filtrat von dem Phosphatniederschlag nach dem Neutralisieren mit Ammoniak und Zusatz von Schwefelammon mit Essigsäure als Sulfid ausgefällt und als Tetroxid zur Wägung gebracht. Diese Fällungsweise für Zinn gibt befriedigende Werte, dagegen bezeichnen die Verfasser diese Methode der Antimonbestimmung als unzuverlässig. Bei der Anwendung der Methode von Henz<sup>2)</sup> zur Untersuchung von Legierungen zeigte es sich, dass der Aufschluss besser mit konzentrierter Schwefelsäure als mit Königswasser erfolgt, dass die Menge des anzuwendenden Alkalisulfids möglichst gering sein muss, dagegen ist ein Überschuss von Wasserstoffperoxyd wesentlich. Die Filtrate von den Antimonfällungen wurden mit 8 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure versetzt, auf 150 *ccm* eingedampft und das Zinn in einem 200 *ccm* fassenden Becherglas auf einem verkupferten Platindrahtnetz als Kathode mit einer rotierenden Platinspirale als Anode elektrolytisch niedergeschlagen. Bei Anwendung von 2,5—3 Ampère, 4 Volt und 700—900 Umdrehungen in der Minute war die Abscheidung in einer Stunde beendet. Durch die während der Elektrolyse erfolgende Temperaturerhöhung wurde eine Salzausscheidung vermieden. Die Resultate für das Antimon fielen hiernach meistens etwas zu hoch aus und dementsprechend war der Befund für das Zinn etwas zu niedrig. Letzteres ist namentlich dann der Fall, wenn die zu untersuchenden Legierungen stark blei- und etwas kupferhaltig sind. Da die von Henz angegebene Trennung der Kupfergruppe von Zinn und Antimon mit Kaliumsulfid nicht vollständig ist, führt auch die Bestimmung des Bleis zu unrichtigen Ergebnissen. Trotzdem empfehlen die Verfasser die An-

<sup>1)</sup> Diese Ztschrift. **45**, 505 (1906). — <sup>2)</sup> Diese Ztschrift. **44**, 525 (1905); **45**, 509 (1906); **46**, 604 (1907).

wendung der Methode, die bei genauer Einhaltung der Ausführungsbedingungen von den drei verglichenen gewichtsanalytischen Verfahren noch die besten Resultate für Antimon und Zinn gibt, wenn Blei in nicht zu grosser Menge vorhanden ist.

Die maßanalytische Bestimmung von Zinn mit Kaliumjodat empfiehlt G. S. Jamieson<sup>1)</sup>. Die Methode hat gegenüber dem Jod- und Eisenchloridverfahren den Vorteil, dass sich der Endpunkt sehr scharf erkennen lässt und darum ein Übertitrieren nicht eintritt. Auch sind bei der Bestimmung des Stannochlorids die ausserordentlichen Vorsichtsmaßregeln, die sonst zur Verhütung der Oxydation des Stannochlorids während der Titration erforderlich sind, nicht notwendig, weil das Kaliumjodat sehr schnell bis zum Auftreten von freiem Jod zugesetzt werden kann, das dann ohne weitere Vorsicht zurücktitriert wird. Das Verfahren, das sich auf das Prinzip von Andrews<sup>2)</sup> stützt, eignet sich gut zur Bestimmung des Stannochloridgehaltes in dessen Lösungen, sowie auch zur Bestimmung des Zinns in Legierungen, nicht aber bei Gegenwart von Ferro-, Cupro- und Antimonioion und gefällten Metallen. Die anzuwendende Kaliumjodatlösung enthält 3,567 g/l. Um den Stannochloridgehalt einer Lösung festzustellen, gibt man dieselbe in eine 250 *ccm* Glasstöpselflasche zu einem abgekühlten Gemisch von 30 *ccm* konzentrierter Salzsäure, 20 *ccm* Wasser und 6 *ccm* Chloroform. Die Kaliumjodatlösung lässt man zuerst rasch zu der durch Umschwenken in ständiger Bewegung befindlichen Flüssigkeit zufließen, bis die durch das abgeschiedene freie Jod bedingte Farbe nicht mehr dunkler wird. Dann verschliesst man die Flasche, schüttelt kräftig um, und wiederholt dies nach jedem Zusatz von Kaliumjodat, bis die Violettfärbung des Chloroforms verschwunden ist. Entsprechend der Gleichung:  $KJ_2 + 2 SnCl_2 + 6 HCl = 2 SnCl_4 + 2 KCl + J_2 + 3 H_2O$  gibt 1 *ccm* der Kaliumjodatlösung 0,002966 g Zinn an. Um den Gesamtzinngehalt einer Lösung zu bestimmen, wird dieselbe vorher am besten mit metallischem Nickel reduziert. In einen 250 *ccm* Erlenmeyerkolben, der mit einem zweifach durchbohrten Stopfen, durch welchen Glasröhren zum Ein- und Ableiten von Kohlendioxyd führen, verschlossen werden kann, gibt man die Zinnlösung, setzt 15 *ccm* konzentrierte Salzsäure und 2 Nickelblechstreifen zu und erhitzt zur vollständigen Reduktion des Zinns 45 Minuten auf einem Dampfbad. Dann leitet man Kohlendioxyd ein und stellt den Kolben in Eiswasser, bis der Kolbeninhalt kalt geworden ist. Eine gerade Kalziumchloridtrockenröhre (10 : 1,8 *cm*), die auf einem Platinsiebscheibchen eine dünne Lage Baumwolle, hierauf 2,5 *ccm* gereinigten Seesand und als Deckschicht noch eine dünne Lage Baumwolle enthält, wird mit Kohlendioxyd gefüllt und durch sie die reduzierte Lösung unter Saugen abfiltriert. Man wäscht mit möglichst wenig Salzsäure 1 : 1 nach, gibt zu dem Filtrat 6 *ccm* Chloroform und

<sup>1)</sup> Chem. News **114**, 183 (1916). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **48**, 295 (1909), 57, 544 (1918).

titriert, wie vorher angegeben, mit Kaliumjodat. Ein blinder Versuch muss jedoch hier auf genau dieselbe Weise mit den angewandten Reagenzien gemacht werden.

Eine andere Art der Ausführung dieser Methode besteht darin, dass man zu gemessenen Mengen mit Weinsäure versetzter, stark salzsaurer Stannichloridlösung einen Überschuss (2 g) fein gekörntes Zink gibt. Nach Ablauf der Reaktion, etwa 20 Minuten, fügt man 40 *ccm* HCl 1:2 zu. Wenn das Zink nun auch vollständig in Lösung gegangen ist, setzt man mehrere *ccm* Kaliumjodatlösung, 10 *ccm* konzentrierte Salzsäure und ein Stückchen Platinblech als Kontaksubstanz zu, schüttelt und wiederholt dies unter erneutem Zusatz von Kaliumjodat so lange, bis alles Zinn in Lösung gegangen ist, dann titriert man nach Zusatz von 6 *ccm* Chloroform zu Ende. Es muss immer Kaliumjodat, bezw. freies Jod oder Jodmonochlorid im Überschuss sein, sonst löst sich das Zinn unter Wasserstoffentwicklung zu Stannochlorid und die Berechnung kann nicht nach der hier in Betracht kommenden Gleichung;  $KJO_3 + Sn + 6 HCl = SnCl_4 + KCl + JCl + 3 H_2O$  erfolgen, wobei 1 *ccm* Kaliumjodat 0,001983 g Zinn entspricht. Ein blinder Versuch muss auch hier angestellt werden.

Um diese Methode auf die Bestimmung von Zinn in Lot- und Letternmetall anzuwenden, behandelt man, je nach dem Zinngehalt 0,2—0,5 g mit 15 *ccm* konz. Schwefelsäure in der Wärme, bis vollständige Lösung erfolgt und das Schwefeldioxyd ausgetrieben ist, dann setzt man nach dem Erkalten 20 *ccm* Wasser und 15 *ccm* konz. Salzsäure zu, reduziert das Zinnoxid und titriert. Wenn sich bei der Analyse von Letternmetall das Baumwollfilter mit Antimon verstopft, so lässt sich dieses leicht mit weinsäurehaltiger warmer Salpetersäure auflösen.

Kupferhaltige Bronzen schliesst man am besten mit Salpetersäure auf, filtriert das abgeschiedene Stannihydroxyd auf einen Goochtiigel, bringt den Niederschlag samt dem Asbest nach dem Auswaschen in den Titrationskolben, wischt den Goochtiigel mit etwas Asbest nach, gibt 15 *ccm* konz. Schwefelsäure zu und erhitzt während einiger Minuten zum Kochen. Nach dem Abkühlen setzt man vorsichtig 20 *ccm* Wasser und 15 *ccm* konz. Salzsäure zu, filtriert durch einen Goochtiigel, wäscht mit möglichst wenig Salzsäure 1:1 nach, reduziert mit Nickel und titriert wie üblich.

Bedingung für das Gelingen der Titrationsen ist die Anwesenheit von wenigstens 10% Chlorwasserstoff.

Einen neuen Indikator zur Titration von Zinn mit Kaliumbichromat wendet H. Reynolds<sup>1)</sup> an. Durch Erhitzen von Azobenzol mit konzentrierter Schwefelsäure bis zum Eintritt einer heftigen Reaktion und Eingiessen des Reaktionsgemisches in ein grosses Volumen Wasser erhält man eine tiefe rote Lösung, die durch Stannochlorid entfärbt wird, während Kaliumbichromat die Farbe wieder her-

<sup>1)</sup> Chem. News 97, 13 (1908).

stellt. Dieser rote Indikator ist sehr intensiv und verdeckt die grüne Chromfarbe vollständig, wenn man zur Bestimmung von 1 g Zinn 3 *ccm* Lösung des Farbstoffes anwendet, die 0,034 *ccm* einer  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung verbrauchten, von der 1 *ccm* 0,01 g Sn entspricht. Ein Tropfen Kaliumbichromat zeigt zuletzt durch den Farbenumschlag das Ende der Titration an. Ferrosalz und Natriumthiosulfat sind ohne Einwirkung auf den Indikator, so dass man also damit das stärker reduzierende Stannochlorid neben diesen beiden Reduktionsmitteln bestimmen kann, und auf diese Weise eine schnelle und genaue Bestimmung von Zinn in metallischem Zinn, Ferrozinn und Britanniametall möglich ist.

Die Substanz wägt man am besten in ein 1 *cm* Platingazekörbchen von 1 *cm* Durchmesser und 1 *cm* Höhe ein, hängt dieses in die im Aufschlusskölbchen befindliche Salzsäure und entfernt es erst wieder vor beginnender Ausführung der Endtitration.

Die Auflösung der Proben und die Titration der erhaltenen Lösungen erfolgt in einem 200 *ccm* Erlenmeyerkölbchen, das mit einem doppelt durchbohrten Korkstopfen verschlossen werden kann. Durch die eine Durchbohrung geht ein langes, bis 1½ *cm* über den Boden des Kölbchens gehendes Glasrohr, durch die zweite Durchbohrung führt ein kurzes Rohr von 6 *mm* Weite, das am unteren Ende auf 2 *mm* zusammengeschmolzen ist. Die Durchbohrung für das kurze Rohr ist neben diesem mit einem kleinen Längsspalt versehen, durch welchen das eingeleitete Kohlendioxyd ungehindert entweichen kann, wenn man durch die kurze Röhre die Kaliumbichromatlösung einfließen lässt. Die ganze Operation wird in einem Strom von Kohlendioxyd ausgeführt, welches beim Durchleiten durch Titanosulfatlösung von beigemengtem Sauerstoff befreit wird, ehe es in den Reaktionskolben eintritt.

Zur Bestimmung von Zinn in metallischem Zinn, Ferrozinn und Britanniametall wägt man 0,6—1 g der Probe in das Platingazekörbchen ein und hängt dasselbe in 20 *ccm* der im Erlenmeyer befindlichen konz. Salzsäure, die vorher durch Auskochen und Abkühlung im Kohlendioxydstrom luftfrei gemacht wurde. Man erhitzt nun bis zur völligen Auflösung der Probe zuletzt bis zum Kochen, um den gelösten Wasserstoff auszutreiben, lässt danach kurze Zeit abkühlen und durch das kurze Rohr etwa 1 *ccm* weniger als die ganze zur Oxydation des Zinns erforderliche Menge an Kaliumbichromat in raschem Strom unter Umschwenken des Gefäßes einfließen. Dann spritzt man die Einleitungsröhren ab, nimmt den Stopfen heraus sowie das Platingazekörbchen, das ebenfalls mit Wasser abgespült wird. Nach Zusatz von 3 *ccm* Farbstofflösung titriert man nun tropfenweise mit Kaliumbichromat zu Ende. Kurz vor dem Endpunkt wird die schön grüne, durch das Chromchlorid bedingte Farbe missfarbig und durch einen Tropfen wird zuletzt die titrierte Flüssigkeit intensiv rot.

Bei der Analyse von Britanniametall wendet man zweckmäßig etwas mehr als 3 *ccm* Indikator an, weil sonst die Endfarbe nicht rein

rot, sondern bräunlich ist. Bei der Auflösung von Ferrozinn bleibt gewöhnlich ein geringer, schwarzer, flockiger Rückstand, anscheinend Kohlenstoff, ungelöst und bei der darauffolgenden Zinntitration kann man das Herannahen des Endpunktes durch Tüpfeln mit Kaliumrhodanid kontrollieren. Wenn die grüne Farbe der Lösung anfängt missfarbig zu werden, erzeugt 1 Tropfen der Lösung, in eine Kaliumrhodanidlösung getüpfelt, keine beständige Rotfärbung. Sobald jedoch die Titration durch den Indikator als beendet angezeigt wird, tritt auch beim Tüpfeln die Reaktion von Ferrion auf Rhodanid ein, ein Beweis, dass das Stannochlorid vor dem Ferrochlorid vollständig oxydiert wird.

Für die Analyse von Manganzinn ist der Indikator unbrauchbar, da die Endfarbe anstatt des schön roten Farbtons schmutzig braun ist, obgleich bei der Oxydation einer Lösung von reinem Stanno- und Manganochlorid die rein rote Farbe des Indikators deutlich hervortrat. Die auf dieselbe Weise ausgeführte Bestimmung von Zinn in Phosphorzinn gibt ganz unrichtige Resultate, da anscheinend der Phosphorwasserstoff an der Reaktion teilnimmt, auch ist der Endpunkt hierbei nicht scharf zu erkennen.

Eine Methode zur Schnellanalyse von Phosphorzinn geben R. E. Lee, W. H. Fegely und F. H. Reichel<sup>1)</sup> an. Das Phosphorzinn, mit 0,1 bis zu 6% Phosphor wird schmelzenden Legierungen zwecks Desoxydation zugesetzt. Der Phosphor geht in die Schlacke. Bei übermäßigem Zusatz von Phosphorzinn erhalten aber die Legierungen ganz andere, ungewollte Eigenschaften, so dass eine beständige schnellanalytische Betriebskontrolle nötig ist, die auch durch das neue Verfahren ermöglicht wird. Schwache Salzsäure und Schwefelsäure sind ohne Einwirkung auf Phosphorzinn, in konz. Form lösen sie dasselbe aber sofort, Salpetersäure zersetzt es unter Abscheidung von phosphorsäurehaltigem Stannihydroxyd, Königswasser löst es unter Feuererscheinung auf. Das beste Lösungsmittel ist starke Salzsäure. Diese benutzen auch die Verf. bei der Auflösung der Substanz im Kohlendioxidstrom. In der Lösung ist das Zinn als Stannochlorid enthalten, das durch Titration mit Kaliumbichromat bestimmt wird. Der ausgetriebene Phosphorwasserstoff wird mit Kaliumpermanganat oxydiert und der aus dieser Lösung schliesslich erhaltene Phosphormolybdän Niederschlag nach erfolgter Reduktion mit Kaliumpermanganat titriert.

Der beim Auflösen der Proben mit dem Wasserstoff entweichende Phosphorwasserstoff wird durch ein System von Kaliumpermanganatlösung enthaltenden Flaschen geleitet. Brom eignet sich auch zur Oxydation, ist aber wegen seiner gesundheitsschädlichen Eigenschaften nicht zu empfehlen.

Der Aufschluss erfolgt in einem Kolben von 500 *ccm.* Inhalt, der mit einem dreifach durchbohrten Stopfen versehen ist. Durch die

<sup>1)</sup> Chem. News **116**, 214 (1917).

eine Bohrung geht ein mit einem Glashahn versehenes Trichterrohr, durch die zwei anderen führen zwei, aussen rechtwinkelig gebogene Glasröhren, von denen eine bis fast auf den Boden, die andere nur wenig in den Kolbenhals hineingeht. Drei Glaskolben, die an den Entwicklungskolben angeschlossen werden, dienen als Absorptionsgefäße. Jeder dieser Kolben enthält 90 *ccm* Kaliumpermanganatlösung (2 *g*  $\text{KMnO}_4/\text{l}$ ) und 10 *ccm* Salpetersäure D. 1,42. Der Phosphorwasserstoff wird bei gewöhnlichem Phosphorgehalt der Probe schon in der ersten Flasche vollständig oxydiert.

Um Phosphor und Zinn in einer Einwage zu bestimmen, wird die Probe zuerst mit einem Magnet von beigemengten Eisenteilen befreit, dann wägt man 0,5 *g* in den Kolben, spült die an den Wandungen des Gefäßes haften gebliebenen Teilchen mit etwas Wasser herunter, setzt den dreifach durchbohrten Stopfen gut schliessend auf und verbindet die Absorptionsgefäße untereinander und mit dem Entwicklungskolben durch kurze Schlauchstücke. Man leitet nun durch den ganzen Apparat, um die Luft daraus zu vertreiben, einige Minuten Kohlendioxyd oder Leuchtgas, dann schliesst man das Gaseinleitungsrohr ab, lässt durch das Trichterrohr 30 *ccm* Salzsäure D. 1,20 einfließen und schliesst den Hahn des Trichterrohres. Jetzt wird langsam zum Kochen erhitzt und so lange im Kochen erhalten, bis die Legierung vollkommen zersetzt ist. Dann nimmt man den Brenner weg, leitet nochmals Leuchtgas oder Kohlendioxyd durch den Apparat, um die letzten Reste von Phosphorwasserstoff aus dem Aufschlusskolben in die Permanganatlösung überzutreiben und nimmt, ohne den Gasstrom zu unterbrechen, die Absorptionsgefäße ab. Man hat nun das Zinn als Stannochlorid in dem Aufschlusskolben, in welchen man jetzt 2 *g* von Ferroion freies Ferrichlorid gibt. Hierauf wird sofort durch Titration mit Kaliumbichromat (4,1248 *g/l*) unter Verwendung von Kaliumferricyanid als Indikator das verbrauchte Ferrichlorid bestimmt. Bei Anwendung von 0,5 *g* Substanz entspricht 1 *ccm* Kaliumbichromat = 1 % Zinn. Den Inhalt der drei Absorptionsgefäße, der sämtlichen Phosphor als Phosphorsäure enthält, spült man in einen 500 *ccm* fassenden Kochkolben, erhitzt zum Kochen, zerstört das Permanganat durch allmählichen Zusatz von Kaliumnitritlösung, kocht darauf nochmals zur Vertreibung der Nitrosen und kühlt auf etwa 50 °C ab. Auf Zusatz von Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion fällt ein schwerer Niederschlag von Manganophosphat aus, der mit konz. Salpetersäure wieder in Lösung gebracht wird. Nach weiterem Zusatz von 10 *ccm* Salpetersäure erwärmt man auf 85 °C und fällt unter gutem Umrühren mit 50 *ccm* Ammoniummolybdatlösung. Der Molybdänniederschlag wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen in 7 *ccm* Ammoniak D. 0,90 und 15 *ccm* Wasser gelöst, die Lösung filtriert und bis auf etwa 60 *ccm* ausgewaschen. Das Filtrat versetzt man mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure, entsteht hierdurch ein Niederschlag, so löst man denselben mit Ammoniak wieder auf, fügt

nochmals die gleiche Menge Säure zu und giesst dann durch einen mit amalgamiertem Zink gefüllten Reduktor Jones nach. Nach Zusatz von weiteren 2 *ccm* konz. Schwefelsäure giesst man die Lösung nochmals durch den Reduktor, wäscht mit 200 *ccm* Wasser nach und titriert das Filtrat sofort mit  $\frac{1}{10}$   $\text{KMnO}_4$ .

Das Zinn kann natürlich auch in der phosphorfreien Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Zinnsulfid in Zinnoxid übergeführt werden oder man löst das Sulfid in Schwefelammon und bestimmt das Zinn durch Elektrolyse. Zur schnellelektrolytischen Abscheidung des Zinns kann man auch die Lösung mit Ammoniak neutralisieren, einen entstandenen Niederschlag mit Salzsäure wieder auflösen und die Lösung nach Zusatz von 100 *ccm* gesättigter Ammoniumoxalatlösung elektrolysieren. Bei Anwendung einer rotierenden Anode und einer verkupferten oder versilberten Platinschale als Kathode ist die Abscheidung bei einem Strom von 5 Ampère und 9 Volt in  $1\frac{1}{2}$  Std. quantitativ. Sämtliche angeführten Bestimmungsarten für das Zinn ergeben genaue und gut übereinstimmende Resultate und auch die Schnellphosphorbestimmung stimmt mit den gewichtsanalytisch erhaltenen Werten gut überein.

Bei der Auflösung und Oxydation von Zinn mit Salpetersäure erfolgt heftige Reaktion unter Entwicklung grosser Mengen von Nitrosen. Durch einen kleinen, von C. Bunge<sup>1)</sup> angegebenen Kunstgriff lässt sich die Bildung von Nitrosen vermeiden.

Merkurisalze haben die beachtenswerte analytische Eigenschaft, ihre Ionenladung Stannosalzen mitzuteilen, indem sie selbst in Merkurosalze übergehen, bezw. bei Überschuss von Stannosalzen metallisches Quecksilber abscheiden. Der Vorgang wird durch die Ionengleichung wiedergegeben:  $2 \text{Hg}^{++} + \text{Sn}^{++} = \text{Sn}^{++++} + 2 \text{Hg}^{\cdot}$  und  $\text{Hg}^{++} + \text{Sn}^{++} = \text{Sn}^{++++} + \text{Hg}^{\cdot}$ . Gegen metallisches Zinn verhält sich Merkurisalz ebenso, so dass sich kontinuierlich Stannosalz, dann Stannisalz bildet und sich der ganze Auflösungsprozess ruhig vollzieht. Setzt man zu entfettetem, zerkleinertem Zinn einen Tropfen Merkurichloridlösung und erwärmt nach Zusatz von verd. Salpetersäure, so geht das Zinn ohne heftige Gasentwicklung in Lösung und scheidet sich nach weiterer Einwirkung der Salpetersäure als pulverige Metazinnsäure wieder ab. Den Vorgang bei der Auflösung kann man sich durch folgende Ionengleichung erklären:  $\text{Sn} + \text{Hg}^{++} = \text{Sn}^{++} + \text{Hg}^{\cdot}$  und  $\text{Sn}^{++} + \text{Hg}^{++} = \text{Sn}^{++++} + \text{Hg}^{\cdot}$ . Das abgeschiedene Quecksilber löst sich seinerseits wieder in der Salpetersäure auf und wird so zu einer fortwährenden Lösungsursache, so lange noch nicht alles Zinn angegriffen ist. Das Quecksilber wirkt also hier als Katalysator; möglicherweise lassen sich in gleicher Weise noch andere Metalle ohne Bildung von Nitrosen oxydieren oder in Lösung bringen, bei denen das sonst nicht der Fall ist.

<sup>1)</sup> Pharm. Zentralhalle 54, 845 (1913).

Der Verf. macht noch darauf aufmerksam, dass sich das metallische Zinn, wie bekannt, wenn es bis nahe zu seinem Schmelzpunkt erhitzt worden ist, in einem angewärmten Porzellanmörser leicht zu einem feinen grauen Pulver zerreiben lässt. Dieses Material lässt sich beim Abwägen bequemer handhaben als Feil- oder Bohrspäne.

Detlefsen und Meyer<sup>1)</sup> geben ein Verfahren für die Zinnbestimmung im Weissblech bei einer Einwage von 20—50 g an, welches sich in höchstens 20 Minuten ausführen lässt. Man verfährt dabei wie folgt: Das gereinigte und zerschnittene Blech wird mit Wasser überdeckt, auf je 20 g Einwage 1 g Natriumsuperoxyd zugesetzt und so lange kochend heiss gehalten, bis die Gasentwicklung aufhört. Die zinnhaltige Lösung wird vom Blech abgossen, dieses selbst mit Wasser, hierauf mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Bestimmung des in der vom Eisen abgossenen Lösung befindlichen Zinns erfolgt nach der Methode von Löwenthal<sup>2)</sup>. In dem Gewichtsverlust des Eisens ist auch der eventuelle Bleigehalt der Verzinnung einbegriffen.

Nach L. Vannier<sup>3)</sup> kann man den Bleigehalt von Zinn und Lot rasch und auf einfache Weise ziemlich genau ermitteln, wenn man das Blei unter bestimmten Bedingungen als Jodid ausfällt. In der Kälte erzeugt Kaliumjodid in einer neutralen oder schwach salpetersauren Bleilösung einen aus kleinen gelben Blättchen bestehenden Niederschlag von Bleijodid, das in einem grossen Überschuss von Kaliumjodid löslich ist. Das zum Verzinnen und Löten dienende Zinn darf höchstens 0,5 % Blei enthalten. Oxydiert man nun 1 g der Probe mit Salpetersäure, filtriert die abgeschiedene Metazinnsäure ab, bringt Filtrat und Waschwasser auf 200 ccm und versetzt 20 ccm dieser, fast neutral gemachten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 ccm einer 40 % igen Kaliumjodidlösung und schüttelt kräftig, so darf keine Abscheidung von Bleijodid erfolgen, wenn der Bleigehalt unter 0,5 % sein soll. Entsteht nach 3—4 Minuten ein deutlicher Niederschlag, so sind 0,6 % Blei vorhanden, entsteht der Niederschlag sofort, so ist der Bleigehalt der Probe 0,8 % und darüber. Ist nicht mehr als 0,5 % Blei vorhanden, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur (18—20 ° C) auch nach 24 stündigem Stehen noch keine Fällung. Zum Zweck der Untersuchung einer Lötstelle behandelt man 0,1 g des abgeschmolzenen Metalls mit 10 ccm Salpetersäure, dampft zur Trockne, nimmt den Abdampfungsrückstand mit Wasser auf, filtriert, bringt das Filtrat auf 20 ccm und verfährt damit wie angegeben. In den Fällen, in denen ein reichlicher Niederschlag entsteht, kann man durch geeignetes Verdünnen der bleihaltigen Lösung den Gehalt an Blei mit einer Genauigkeit von 0,1 % ermitteln.

Für die Bestimmung von Zinn in Erzen empfiehlt R. J. Morgan<sup>4)</sup> das folgende Verfahren. Man schmelzt 6—8 g Ätz-

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. 22, 68 (1909). — <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 56, 366 (1852). — <sup>3)</sup> Ann. falsific. 5, 477 (1912): durch Chem. Zentrbl. 84, J. 63 (1913). — <sup>4)</sup> Chem. Eng. 14, 289 (1911); durch Chem. Ztg. 35, R. 632 (1911).

natron in einem Eisentiegel, streut 5 g Erz darauf und bewirkt den Aufschluss durch Erhitzen auf Dunkelrotglut. Die Schmelze wird mit kochendem Wasser, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Salzsäure in Lösung gebracht, dazu gibt man noch 20 *ccm* Salzsäure im Überschuss und kocht. Nach Zusatz von 3 Eisennägeln kocht man nochmals 15 Minuten, filtriert durch Glaswolle und wäscht mit etwa 50 *ccm* Wasser nach. Zu dem Filtrat setzt man 5 g feingepulvertes Antimon<sup>1)</sup>, kocht 5 Minuten, lässt im Kohlendioxidstrom rasch erkalten und titriert das Stannochlorid mit einer eingestellten Jodlösung. Die von Berringer vorgeschlagene Methode, Zinkstaub zur Reduktion des Zinnerzes anstatt des Schmelzens zu benutzen, hat sich nach den Angaben des Verf. ebenfalls bewährt. Die Wirkung anderer Reduktionsmittel und einige Fehlerquellen werden noch erwähnt. Die geeignetsten Verhältnisse zur Reduktion salzsaurer Stannichloridlösungen mit Eisen sind nach L. J. Curtman und M. Mosher<sup>2)</sup>, wenn man auf je 5 *ccm* der zu reduzierenden Flüssigkeit, die zur Hälfte aus konzentrierter Salzsäure besteht, einen nicht zu kleinen Eisennagel anwendet; ein 3 Minuten langes Einstellen in ein kochendes Wasserbad genügt hierbei zur vollständigen Reduktion. Die kleinste Menge Zinn, die auf diese Weise selbst bei Anwesenheit von 0,25 g Antimon noch bestimmt werden kann, beträgt 0,2 mg, wenn ein blinder Versuch dagegen angestellt wird. Bei der Verwendung von Zink als Reduktionsmittel in saurer Lösung nach Noyes und Bray<sup>3)</sup> lassen sich noch 0,5 mg Zinn genau bestimmen. Wird die Reduktion nach Longstaff<sup>4)</sup> mit Ammoniummolybdat ausgeführt, so kann man bei Anwesenheit von nicht mehr als 0,005 g Antimon noch 0,01 mg Zinn mit Genauigkeit ermitteln, aber nur 0,05 mg, wenn 0,25 g Antimon zugegen sind.

Zur technischen Gehaltsbestimmung von Zinnstein, wobei eine allzu grosse Genauigkeit nicht erforderlich ist, empfiehlt A. Gilbert<sup>5)</sup>, da der Aufschluss durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd allein zu langwierig ist, der Schmelze etwas Holzkohle zuzusetzen, unter diesen Umständen ist der Aufschluss in wenigen Minuten vollendet. Nach dem Verfasser werden  $\frac{1}{2}$ —1 g fein gepulverter Zinnstein mit 10—15 g Natriumhydroxyd und etwa 50 mg feinem Holzkohlenpulver in einem Silberschälchen bei möglichst niedriger Temperatur zum Schmelzen erhitzt. Bald setzt unter Gasentwicklung eine heftig verlaufende Reaktion ein, nach deren Beendigung innerhalb 3—5 Minuten man die Wärmezufuhr steigert, um alle Kohle zu verbrennen. Die Kohle, von der schon 2% genügen, um einen guten Aufschluss zu erzeugen, wirkt anscheinend als Kontaksubstanz. Nach den Ansichten des Verfassers erfolgt beim Schmelzen zuerst die Bildung von wenig metallischem Natrium,

1) Vergl. diese Ztschrft. 53, 710 (1914). — 2) Journ. Americ. Chem. Soc. 35, 357 (1913); durch Chem. Zentrbl. 84, I. 2069 (1913). — 3) Journ. Americ. Chem. Soc. 29, 181 (1907). — 4) Chem. News 79, 282; vergl. diese Ztschrft. 46, 603 (1907). — 5) Ztschrft. f. öffentl. Chem. 16, 441 (1910).

das den Zinnstein heftig angreift, Zinn frei macht, welches sich sofort in dem Natriumhydroxyd auflöst, und seinerseits wieder Natrium in Freiheit setzt, so dass auf diese Weise in kürzester Zeit das Zinn des Zinnsteins in eine lösliche Form übergeführt wird.

Um den Zinngehalt in Zinnasche rasch festzustellen, werden nach den Angaben von J. M. Kolthoff und L. B. van Lohuizen<sup>1)</sup> 50 g der Probe mit einer genügenden Menge Salpetersäure oxydiert, zur Trockne abgedampft, gelinde erhitzt, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen, und nach dem Erkalten gewogen. Aus der Gewichtszunahme ergibt sich der Gehalt an metallischem Zinn. In einem Teil des gewogenen Rückstandes wird der Gesamtzinngehalt durch Reduktion im Wasserstoffstrom, Auflösen in Salzsäure und Titration des Stannochlorids mit Jodlösung ermittelt. Aus der Differenz resultiert das gebundene Zinn.

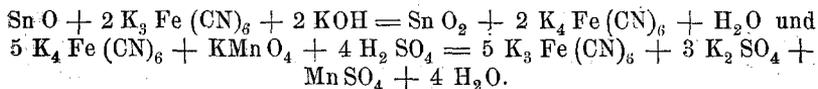
Gelegentlich der Untersuchung von Antimon-Zinnlegierungen hat A. Prim<sup>2)</sup> Versuche mit reinen Materialien angestellt, um Zinn und Antimon nach dem Verfahren von Panajotow<sup>3)</sup>, das auf dem verschiedenen Löslichkeitsverhältnis der Sulfide in salzsaurer Lösung beruht, zu trennen. Er verfuhr dabei so, dass die abgewogenen Mengen von Brechweinstein und Zinnlösung mit 60 ccm Salzsäure D. 1,19 und Wasser gelöst und auf 200 ccm gebracht wurden. Die 90—95° C warme Lösung behandelte er 10 Min. lang mit einem kräftigen Schwefelwasserstoffstrom, wodurch das Antimon als Sulfid ausgefällt wurde. Darnach verlangsamte er bis zum vollständigen Erkalten der Flüssigkeit den Gasstrom so, dass nur noch vereinzelte Gasblasen durchstrichen. Erfolgt das Einleiten gleichmäßig rasch bis zum Erkalten, so ist das ausgefallte Antimon-sulfid zinnhaltig. Die sich rasch absetzende Fällung wurde durch ein trockenes Filter rasch abfiltriert und mit kleinen Mengen Schwefelwasserstoffwasser, das in 100 ccm 30 ccm Salzsäure enthielt, und zuletzt einmal mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen. Das Filtrat wurde in einem 250 ccm Messkolben aufgefangen, zur Marke aufgefüllt und sofort durchgeschüttelt, um eine Abscheidung von Schwefelzinn infolge der durch das letzte Auswaschen mit Wasser verminderten Salzsäurekonzentration zu verhüten. Die Bestimmung des Antimons erfolgte jodometrisch. Niederschlag samt Filter wurden in dem Fällungskolben mit 20—25 ccm HCl D. 1,19 und der gleichen Menge Wasser vorsichtig zum Sieden erhitzt, nach erfolgter Auflösung des Niederschlags mit 30—40 ccm Wasser versetzt und der Schwefelwasserstoff aus der Lösung durch nochmaliges 8—10 Minuten langes Erhitzen vollständig verjagt. Die erkaltete Lösung wurde nach Zugabe von 2—3 g Seignettesalz und Phenolphthalein mit Natronlauge schwach alkalisch, dann mit Salzsäure schwach sauer gemacht und nach Zugabe von 20—25 ccm gesättigter Natriumhydrokarbonatlösung mit einer auf reinen Brechweinstein ein-

1) Pharm. Weekbl. 54, 718 (1917) durch Chem. Zentrbl. 88, II, 705 (1917).

2) Chem. Ztg. 41, 414 (1917). — 3) Diese Ztschrift. 49, 118 (1910).

gestellten Jodlösung titriert. Von der das Zinn enthaltenden Lösung wurden 100 *ccm* mit 50 *ccm* Wasser verdünnt und mit 2—3 *g* Ferr. red. oder Eisendraht in einem genügend grossen Kolben langsam zum Sieden erhitzt. Der Kolben war mit einem Stopfen verschlossen, durch den eine Glasröhre in vorgelegte Natronlauge führte, welche den Schwefelwasserstoff absorbierte. Wenn die Lösung nach erfolgter Auflösung des Eisens klar war, wurde die vorgelegte Natronlauge schnell durch Natriumhydrokarbonatlösung ersetzt und der Reaktionskolben abgekühlt. Nach Abnahme des Stopfens und Zugabe des verbleibenden Natriumhydrokarbonats wurde mit 100 *ccm* Wasser verdünnt und mit Stärke und Jodlösung sofort titriert. Die Einstellung der letzteren erfolgte unter genau denselben Bedingungen wie bei der Analyse mit einer Zinnlösung von bekanntem Gehalt. Die Trennung von Zinn und Antimon war bei Innehaltung der angegebenen Azidität gut.

Die Bestimmungen von Zinn, Antimon und Arsen durch Titration mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung hat H. E. Palmer<sup>1)</sup> bearbeitet. Die Stanno-Antimono- und Arsenolösungen werden mit Kaliumhydroxyd versetzt und durch Zugabe eines grossen Überschusses von Ferricyanalkalium oxydiert. Ist nur Antimon zu bestimmen, so kann das verbrauchte Kaliumferricyanid direkt nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Titration ermittelt werden, ist aber Arsen oder Zinn vorhanden, so muss nach der Oxydation die gebildete Arsensäure als Ammoniummagnesiumarsenat und das Zinnoxid als solches abgeschieden werden, ehe man mit Kaliumpermanganat in 10% Schwefelsäure enthaltender Lösung titriert. Um Zinn auf die angegebene Weise zu bestimmen, wird die vor Oxydation zu schützende Stannolösung mit einem Gemisch der fünffachen Menge der theoretisch erforderlichen Kaliumferricyanidlösung (20 *g/l*) und so viel Kalilauge versetzt, dass der entstandene Niederschlag von Stannihydroxyd sich wieder auflöst. Dann macht man durch Zugabe von 10 *g* Ammoniumsulfat ammoniakalisch, erwärmt auf 50—60° C und filtriert das ausgeschiedene Stannihydroxyd unter Saugen über Asbest ab und wäscht es mit 10% iger Ammoniumsulfatlösung aus. Das Filtrat wird mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass die Lösung 10% davon enthält, und in einem Volumen von 60—90 *ccm* mit Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Der Vorgang bei der Titration ist der folgende:



Zur Bestimmung von Antimon wird die Antimonchloridlösung auch mit der fünffachen theoretischen Menge Ferricyanid und 25 *ccm* 20% iger Kaliumhydroxydlösung versetzt und nach wenigen Minuten

<sup>1)</sup> Ztschrift. f. anorg. Chem. 67, 317 (1910).

bei Gegenwart von 10% Schwefelsäure in einem Volumen von 75—150 *ccm* titriert. Hier erfolgt die Oxydation nach der Gleichung:



Die Arsenbestimmung wird ausgeführt, indem die Arsenolösung, wie beim Antimon angegeben, mit Kaliumferricyanid und -hydroxydlösung versetzt wird. Nach einigen Minuten fügt man zu der nicht über 100 *ccm* betragenden Lösung 10 *g* Ammoniumsulfat und fällt die Arsensäure durch Zusatz von 10 *ccm* Magnesiummischung [55 *g*  $\text{MgCl}_2$  krist. + 25 *g*  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 5 *ccm*  $\text{NH}_3$  konz./*l*]. Nach dem Absetzen wird das Ammoniummagnesiumarsenat über Asbest abfiltriert und mit schwach ammoniakalischem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird bei derselben Schwefelsäurekonzentration wie in beiden anderen Fällen mit Permanganat titriert.

Die angeführten Beleganalysen ergaben bei Anwendung von 0,05—0,1 *g* arseniger Säure, von 0,1—0,2 *g* Antimonoxyd oder Zinn gute Resultate.

Zur vollständigen Oxydation ist ein grosser Überschuss von Ferricyanid erforderlich und ebenso von Schwefelsäure bei der darauffolgenden Titration der kalten Lösungen mit Permanganat. Fehlt es hierbei an Schwefelsäure, so kann sich, wie bekannt, ein Niederschlag von Kaliummanganferrocyanid  $\text{K}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$  ausscheiden, der zwar bei fortschreitender Titration sich allmählich verringert und, wenn der Endpunkt erreicht ist, sogar ganz verschwindet, dessen Bildung aber durch die damit verursachte ungenaue Erkennung des Endpunktes zu unrichtigen, höheren Resultaten Veranlassung gibt.

Die Methode der Bestimmung von Antimon durch Reduktion des Antimonioxyds mit Kaliumjodid und Titration des ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat ist von A. Kolb und R. Formhals<sup>1)</sup> verbessert worden. Youtz<sup>2)</sup> hat für die Ausführung dieser Methode folgende Vorschrift gegeben: Oxydation des Antimons oder der Antimonverbindung mittels Salz-Salpetersäure oder Kaliumchlorats und Salzsäure, Abdampfen der erhaltenen Lösung auf 50 *ccm* zur Entfernung von Chlor, bezw. der Salpetersäure, Zusatz von 15—20 *ccm* Salzsäure, Zugabe von Kaliumjodid und Titration mit Thiosulfatlösung nach Verdünnung mit Wasser auf 600—700 *ccm*. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind aber durchschnittlich um etwa 1% zu niedrig, weil es nicht gelingt, das Antimonochlorid vollständig in die Antimonverbindung überzuführen, wie durch nachfolgende Versuche bewiesen wurde. Versetzt man eine wie vorher zubereitete Antimonlösung mit Ammoniumsulfid und Ammoniak, dann löst sich das anfangs abgeschiedene Antimonsulfid bis auf einen geringen grauen Niederschlag, der schon von Henz<sup>3)</sup> beobachtet und als

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. 58, 202 (1908). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 46, 723 (1907) — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. 37, 1; vergl. diese Ztschrft. 46, 593 (1907).

Oxysulfid angesprochen wurde, wieder auf. Dieser in Schwefelammon unlösliche Körper ist auch in Salzsäure unlöslich, wird aber nach der Behandlung mit Ammoniumsulfid darin wieder löslich. Wird eine Antimon-Königswasserlösung auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, so bleibt ebenfalls beim Behandeln des Abdampfungsrückstandes mit konzentrierter Salzsäure ein an den Wandungen der Schale festhaftender Körper zurück, der sich, wenn auch schwer, in konzentrierter Kalilauge löst. Die Bildung dieses Niederschlages, die aus mit Bromsalzsäure bewirkten Auflösungen nicht erfolgt, beweist also, dass sich in mit Königswasser erzeugten Antimonlösungen wahrscheinlich Oxychloride befinden, die sich mit Kaliumjodid nicht umsetzen und so das Minus von 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub> verursachen. Wenn diese Lösungen aber mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und gekocht werden und man dann nach dem Ansäuern titriert, so fallen die Resultate viel besser aus, liegen aber immer noch einige Zehntel unter dem wahren Gehalt. Dies muss durch einen geringen Gehalt der Lösung an unoxydiertem Antimonooxyd verursacht sein, wie sich aus einer Titration mit Jod bei Gegenwart von Bikarbonat ergab. Die völlige Oxydation erfolgt, wie angestellte Versuche ergaben, erst, wenn die alkalisch gemachte Lösung nach Zusatz von Wasserstoffsperoxyd gekocht wird, bei grösseren Mengen von Antimon muss diese Operation wiederholt werden. Will man deshalb die Bestimmung von Antimon nach dem Verfahren von Youtz ausführen, so muss die Oxydation in der stark alkalischen Lösung durch Wasserstoffsperoxyd vollendet werden, die zu untersuchende Lösung darf aber keine jodabscheidenden Substanzen enthalten, wie z. B. Nitrate, ferner auch keine Ammonsalze, die zum Teil in Nitrat und Nitrit verwandelt werden. Die saure Antimonlösung wird in einem Erlenmeyerkolben mit so viel Kaliumhydroxyd versetzt, dass in je 100 *ccm* Lösung 4 *g* im Überschuss sind. Zu dieser Lösung fügt man eine genügende Menge 3—5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> iges Wasserstoffperoxyd oder auch Natriumperoxyd und erhitzt zum Sieden, ohne umzuschütteln, da sonst leicht Überschäumen eintritt. Nach beendeter Gasentwicklung kocht man noch kurze Zeit, bei grossen Mengen von Antimonooxyd wiederholt man die Oxydation mit Peroxyd nach dem Erkalten. Erhält man im Verlauf einer Analyse das Antimon als Schwefelverbindung, so wird dieselbe abfiltriert und nach dem Auswaschen durch das durchstossene Filter in einen grossen Erlenmeyer gespritzt, die an dem Filter haften gebliebenen Teile werden mit verdünnter Kalilauge gelöst und dazu gebracht. Der gesamte Niederschlag wird jetzt mit etwa <sup>2</sup>/<sub>10</sub> KOH in Lösung gebracht und die letztere nach dem Erwärmen so lange mit Peroxyd versetzt, bis die anfangs gelb werdende Lösung wieder farblos wird und auf erneuten Zusatz von Peroxyd auch farblos bleibt. Jetzt wird die Flüssigkeit aufgeköcht und nach dem Abkühlen auf je 100 *ccm* Flüssigkeit mit 4 *g* Kaliumhydroxyd versetzt und die Oxydation mit Peroxyd wiederholt. Hierauf lässt man abkühlen und bringt auf ein bestimmtes Volumen. Zum Abfiltrieren des ursprünglichen Antimonosulfids verwendet man am besten gehärtete Filter, da von gewöhnlichen

Filtern durch die Behandlung mit der heissen Lauge Papierfasern gelöst werden, die sich später beim Abkühlen wieder ausscheiden und die Flüssigkeit trüben. Die Notwendigkeit der doppelten Oxydation hierbei, in verdünnter und darauf in konzentriert alkalischer Lösung, ergibt sich aus dem folgenden: Oxydiert man das Sulfid sofort in stark alkalischer Lösung, so erhält man, wahrscheinlich infolge ungenügender Oxydation des Schwefels, nur 70—80 % des Antimons, erfolgt die Oxydation aber nur in schwach alkalischer Lösung, dann erhält man, wohl infolge ungenügender Zersetzung des Oxysulfids, nur 98—99 %.

Zur Titration der auf die eine oder andere Art erhaltenen Antimonlösung verfährt man nun in folgender Weise. Die in eine mit Kohlendioxyd gefüllte Stöpselflasche abgemessene Lösung wird mit so viel luftfreier Salzsäure D. 1,125 versetzt, dass in je 100 *ccm* Flüssigkeit 5 g freier Chlorwasserstoff enthalten sind. Sofort oder nach einigen Minuten entsteht eine klare Lösung, zu welcher man auf je 100 *ccm* 1—1,5 g Kaliumjodid gibt, dann titriert man mit  $\frac{1}{10}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zunächst bis zur Gelbfärbung und nach Zusatz von Stärkelösung bis zum Verschwinden der blauen Jodstärkefarbe. 1 *ccm*  $\frac{1}{10}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entspricht 0,00601 g Antimon. Die auf vorstehende Art erhaltenen Resultate sind einwandfrei.

E. Schmidt<sup>1)</sup> hat bei einer Nachprüfung der maßanalytischen Methoden zur Bestimmung von Antimon gefunden, dass bei dem von Rohmer<sup>2)</sup> abgeänderten Jodverfahren der zuzusetzende Jodüberschuss nicht über 1 *ccm* betragen darf, andernfalls man zu hohe Resultate erhält. Alkalitartrate heben ebenso wie Weinsäure den störenden Einfluss etwa anwesenden Zinns auf und bewirken eine Ersparnis an Bikarbonat. Mit der Bromatmethode werden, wenn man die Bedingungen genau einhält, ebenfalls gute Resultate erzielt. Man darf aber das Kaliumbromat nur tropfenweise und zuletzt nur noch ganz langsam zugeben, weil sonst leicht ein Übertitrieren stattfindet, was an dem Bromgeruch und bei ungefärbten Lösungen an dem Auftreten der braunen Bromfarbe leicht zu erkennen ist. Der zuerst empfohlene und später aber verworfene Zusatz von Kaliumbromid führt bisweilen zu ganz erheblichen Differenzen.

F. von Bacho<sup>3)</sup> hat bei seinen Untersuchungen über die quantitative Analyse des Antimonosulfids und seiner Röstprodukte das Antimonosulfid in einem kleinen Glasapparat durch Erhitzen mit Salzsäure im Wasserstoffstrom zersetzt und in der zurückbleibenden salzsauren Antimonlösung das letztere nach verschiedenen Methoden maßanalytisch bestimmt. Sowohl die Kaliumbromatmethode nach Györy<sup>4)</sup> als auch die jodometrische Bestimmung nach Mohr lieferten zu niedrige Resultate. Bei der Bromatmethode ist infolge der unmerklichen plötzlichen Beendigung der Oxydation ein Vorversuch notwendig, nicht aber bei der Jodmethode, bei welcher ein grösserer oder geringerer Überschuss an Jodlösung auf das Resultat keinen Einfluss

1) Chem. Ztg. **34**, 453 (1910). — 2) Vergl. diese Ztschrift. **46**, 722 (1907).

— 3) Monatshefte f. Chem. **37**, 85 (1916). — 4) Diese Ztschrift. **32**, 415 (1893).

hat. Die Differenzen könnten durch das neue Atomgewicht für Antimon, 122,2, verursacht sein, denn bei Berechnung der Analysen mit dem alten von 122,0 stimmen die erhaltenen Resultate mit den errechneten gut überein. Der Verf. schlägt daher vor, Korrektionsfaktoren anzuwenden.

Der bei der Zersetzung des Antimonosulfids mit Salzsäure frei werdende Schwefelwasserstoff ist in einer Vorlage aufgefangen und in den hierbei erhaltenen Lösungen auf verschiedene Arten bestimmt worden. Die Anwendung einer ammoniakalischen oder alkalischen Lösung von arseniger Säure als Absorptionsmittel ist nicht ausreichend und völlig unbrauchbar, eine neutrale Lösung absorbiert auch nicht immer vollständig. Ammoniakalische Kadmiumsulfatlösung muss, besonders bei grösseren Mengen von zu bestimmendem Schwefelwasserstoff, sofort nach dem Ansäuern mit Jodlösung im Überschuss versetzt und der Jodüberschuss zurücktitriert werden. Eine wässrige, 3—4 % freies Ammoniak enthaltende, auf 2 hintereinander geschaltete Vorlagen verteilte Lösung ist ebenfalls brauchbar, am besten und sichersten aber wird die Absorption des Schwefelwasserstoffs durch eine 3—4 % ige Kali- oder Natronlauge bewirkt. Es genügt hierzu eine einzige offene Vorlage um den in die Lauge mit dem Wasserstoff übergeleiteten Schwefelwasserstoff quantitativ zu binden, wenn man die Zersetzung so regelt, dass die Gasentwicklung nicht allzu stürmisch wird. Die alkalische, natriumhydrosulfidhaltige Lösung wird in eine mit Salz- oder Essigsäure versetzte, auf mindestens  $\frac{1}{100}$  verdünnte Jodlösung allmählich unter fortgesetztem Röhren eingetragen und der Jodüberschuss in der sauer gebliebenen Lösung mit  $\frac{1}{10}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zurückgemessen. Die erhaltenen Resultate sind bei Verwendung von luftfreiem Wasser für die Verdünnung der Jodlösung und die Bereitung der Natronlauge genau.

Um zu ermitteln, ob in dem tetroxydhaltigen abgerösteten Schwefelantimon der Schwefelgehalt auch durch Zersetzung mit Salzsäure und Bestimmung des Schwefelwasserstoffs nach Mohr gefunden werden kann, wurde ein Gemisch von reinem Antimonosulfid und -tetroxyd so untersucht. Der erhaltene Schwefel war aber um 1,27 % niedriger als der berechnete Wert, womit der Beweis erbracht ist, dass unter diesen Bedingungen eine Schwefelbestimmung in tetroxydhaltigem Antimonosulfid nicht möglich ist, weil vermutlich eine Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch das Tetroxyd unter Reduktion desselben zu Monoxyd erfolgt. Wird aber das Oxyd vorher reduziert, indem man das Gemenge von Trisulfid und Tetroxyd in dem Zersetzungskolben mit etwa 15 *ccm* 25 % iger Kalilauge einige Zeit zum gelinden Sieden erhitzt, und nach dem Erkalten nach Zugabe von etwas reinem metallischem Aluminium nochmals in luftfreier Wasserstoffatmosphäre langsam erhitzt, bis das Aluminium nach Aufhören der Gasentwicklung vollständig gelöst ist, so kann nach dem Erkalten die Zersetzung der sulfidhaltigen Lösung durch 20 *ccm* rauchende Salzsäure und die Bestimmung des übergegangenen Schwefelwasserstoffs verlustlos erfolgen.

Bei den weiteren Versuchen, Einblick in die Zusammensetzung des Röstproduktes von Antimonosulfid zu gewinnen, wurde festgestellt, dass das letztere, wenn es in fein verteiltem Zustande vorliegt, schon bei  $290^{\circ}\text{C}$ , als kristallinisches aber erst bei  $530^{\circ}\text{C}$  anfängt, sich in einem Strom von Kohlendioxyd unter Bildung geringer Mengen von Kohlenoxyd und Oxysulfid sowie Schwefeldioxyd zu zersetzen. Auch die Versuche, die quantitative Bestimmung höherer Oxyde des Antimons durch Glühen derselben in einer Stickstoffatmosphäre auszuführen, führte zu einem negativen Resultat, weil sämtliche Sauerstoffverbindungen des Antimons sich gleichmäßig verhalten, wenn sie, mit Antimonosulfid gemengt, in indifferentem Gas auf entsprechende Temperatur erhitzt werden, wobei Schwefeldioxyd entsteht.

Die Bestimmung von kleinen Antimonmengen nach dem Verfahren von Berzelius-Marsh kann nach Ch. R. Sanger und J. A. Gibson<sup>1)</sup> durch Vergleich der erhaltenen Antimonspiegel mit solchen aus Lösungen von bekanntem Antimongehalt ausgeführt werden.

Die Ausdehnung der gravimetrischen Methode Berzelius-Marsh auf die Bestimmung von Antimon scheidet unter gewöhnlichen Umständen daran, dass sich ein grosser Teil des Antimons auf dem Zink in der Reduktionsflasche niederschlägt, anstatt als Antimonwasserstoff zu entweichen. Bei der Anwendung der Methode Sanger<sup>2)</sup> gelingt es nun unter Verwendung ganz gleichmäßig ausgezogener Röhren den Antimonspiegel so zu erhalten, dass die Bestimmung kleiner Mengen von Antimon mit ziemlicher Genauigkeit durch Vergleich mit Standardspiegeln möglich ist. Der dabei anzuwendende Apparat (Fig. 28, S. 466) ist im wesentlichen derselbe, wie ihn Sanger für die Bestimmungen kleiner Arsenmengen vorgeschlagen hat. Er besteht aus einem konstanten Wasserstoffentwickler, zwei Reduktionsflaschen und zwei Erhitzungsröhren, sodass gleichzeitig 2 Bestimmungen nebeneinander ausgeführt werden können. Der Wasserstoff darf selbstverständlich weder Arsen noch Antimon oder Schwefelwasserstoff enthalten und wird deshalb vorher durch eine  $10\%$  ige Kupfersulfatlösung geleitet, geht dann durch ein mit 2 Glashähnen versehenes Gasverteilungsrohr in die  $60-75\text{ cm}$  fassenden weithalsigen Reduktionskolben, zylindrische Probeflaschen, die mit einem dreifach durchbohrten, sauberen Gummistopfen verschlossen sind. Durch die eine Durchbohrung geht das bis auf den Boden der Flasche reichende Gas-einleitungsrohr und durch das zweite Loch das gerade unter dem Stopfen abgeschnittene Ableitungsrohr. Beide sind aussen rechtwinkelig gebogen. Durch das dritte Loch geht ein fast bis auf den Boden reichendes, am unteren Ende verjüngtes Glasrohr, auf welchem ein kleiner Trichter sitzt, um die zu untersuchende Lösung einzugiessen. An dem Ableitungsrohr sitzt, mittels eines Gummistopfens verbunden, ein etwa  $15\text{ cm}$  langes,

<sup>1)</sup> Ztschrift. f. anorg. Chem. **55**, 205 (1907). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrift. **38**, 137 und 377 (1899).

in der hinteren Hälfte mit gekörntem Kalziumchlorid gefülltes Glasrohr, das in der vorderen, dem Reduktionskolben zugekehrten Hälfte ein ebenfalls mit Kalziumchloridstückchen gefülltes engeres Rohr enthält. Dieses letztere Kalziumchlorid kann, da es bald feucht wird, auf diese Weise häufig erneuert werden, ohne dass das grosse Rohr entfernt zu werden braucht. An dem Kalziumchloridrohr ist das zu einer geraden Kapillare ausgezogene und in einer kapillaren Spitze endende Hartglasreduktionsrohr befestigt, das durch mehrere verstellbare Metallhaken getragen wird. Zweckmässig ist es, die Kapillare vor direkter Erhitzung durch ein darüber gezogenes, etwa 5 cm langes Messingrohr von 4 mm innerem Durchmesser zu schützen. Auf diese Weise wird die Kapillare auf ungefähr 3 cm Länge auf etwa 500° C erhitzt.

Durch spezielle Versuche wurde nun ermittelt, dass die Temp. und namentlich die Länge und der Durchmesser der Reduktionsröhren von wesentlichem Einfluss auf die Stärke der Spiegel sind und dass deshalb die Versuche stets unter gleichen Bedingungen ausgeführt werden müssen. Die Glasröhren von 5—6 mm innerem Durchmesser werden innen sorgfältig gereinigt und zu einer langen Kapillare von etwa 1,8 mm lichter Weite ausgezogen. Wenn die Lösung irgend erhebliche Mengen von Antimon enthält, so wird nicht die ganze Menge desselben durch naszierenden Wasserstoff in Antimonwasserstoff übergeführt. Die Versuche der Verf. ergeben aber, dass Mengen von 1 mg und darunter praktisch vollständig in Antimonwasserstoff verwandelt werden.

Wenn man nun mit entsprechend sehr verd. Brechweinsteinlösungen, z. B. solchen von 0,005—0,07 mg  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , bei stets gleich bleibender Ausführung sogenannte Normalspiegel herstellt, so können diese zum Vergleich mit solchen von unbekanntem Antimonmengen erhaltenen dienen. Da die Antimonspiegel durch feuchte Luft und besonders durch längere Einwirkung von Licht verändert werden, bewahrt man sie am besten vor Feuchtigkeit geschützt, verschlossen und im Dunkeln auf. Unter diesen Umständen können sie eine Zeitlang zum Vergleich benutzt werden. Man kann dieselben aber auch infolge der dazu geeigneten Anordnung des Apparates jederzeit ohne grosse Mühe wieder von neuem herstellen.

Die zu untersuchende Lösung wägt man am besten in einem, mit einem seitlichen Ansatzrohr versehenen, etwa 30 ccm fassenden Reagensglas auf die zweite Dezimale genau ab. Nachdem der Apparat 10 Minuten im Gang ist, lässt man einige Tropfen der Lösung unter Vermeidung von Luftzutritt in die Reduktionsflasche einfließen und wiederholt dies, falls notwendig, von 10 zu 10 Minuten so lange, bis ein Spiegel von vergleichbarer Stärke entsteht. Durch Zurückwägen des Reagensglases erhält man die Menge der angewandten Lösung. Auf diese Weise gelingt es, Antimonmengen von 0,005 mg noch mit Sicherheit aufzufinden und zu identifizieren, mit 0,001 mg erhält man noch einen deutlichen

Fig. 28.

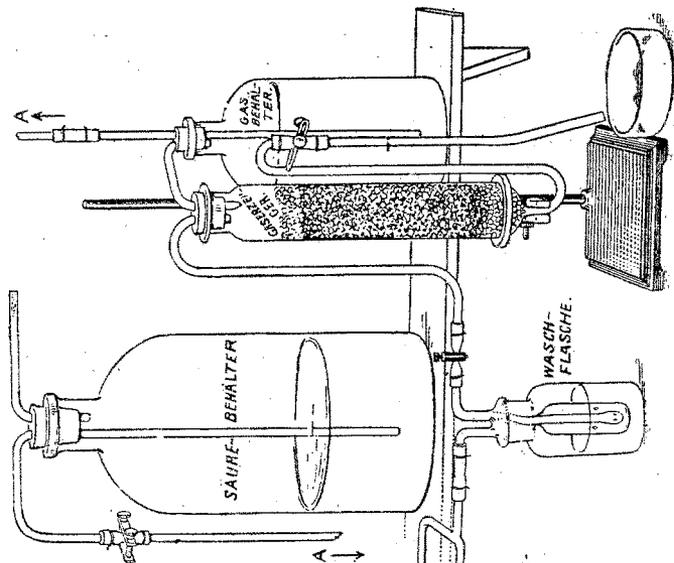


Fig. 29.

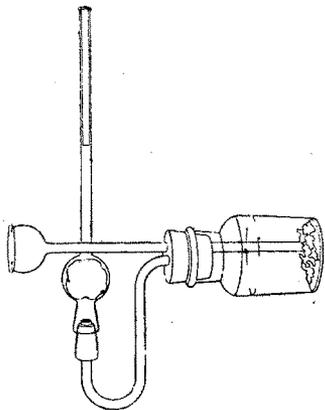
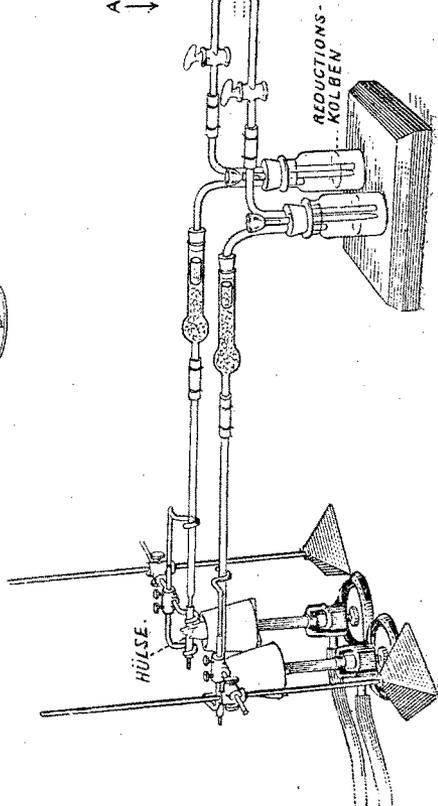
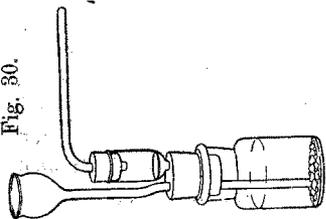


Fig. 30.



Spiegel; unterscheiden lassen sich aber Mengen unter 0,01 mg nur schwierig.

Um die Versuche auszuführen, werden 3—5 g gekörntes Zink in das Reduktionsgefäß gebracht, welches dann einerseits mit dem Hahn des Gaserzeugers und andererseits mit dem Trockenrohr verbunden wird, an dieses wird dann das Erhitzungsrohr angeschlossen und die Messinghülse über die Kapillare geschoben. Sodann fügt man 20 *ccm* Salzsäure (1 : 10) durch das Trichterrohr zu, prüft den Apparat auf Dichtigkeit, indem man das Ende der Kapillare bei dem Säurezusatz verschliesst, und setzt den Wasserstoffapparat in Gang. Wenn alle Luft aus dem Apparat vertrieben ist, zündet man das Gas am Ende der Kapillare an und regelt den Gasstrom so, dass die Flamme etwa 1 *mm* hoch ist. Ein gleichmäßiger Gasstrom ist zum Erhalten gleichmäßiger Antimonabscheidung erforderlich. Durch Anheizen der Kapillare überzeugt man sich zunächst, dass kein Spiegel entsteht, d. h. dass sowohl der Wasserstoff arsen- und antimonfrei ist, als auch das Glas keine Dunkelfärbung beim Erhitzen im Wasserstoffstrom erfährt<sup>1)</sup>. Das letztere darf sich auch nicht trüben oder weiss werden, sondern muss vollkommen farblos und durchsichtig bleiben, anderenfalls die Schätzung der darauf entstehenden Spiegel erschwert oder unmöglich ist. Bei negativem Ausfall des blinden Versuches, der beliebig lang ausgedehnt werden kann, wird die zu untersuchende Antimonlösung auf die angegebene Art in das Reduktionsgefäß gebracht. Wenn das Trichterrohr im Verhältnis zu dem Glasrohr, in dem es steht, eng genug ist und wenn das untere Ende des Rohres etwas verjüngt ist, gelangt dabei keine Luft in den Apparat. Der Antimonniederschlag erscheint in 5—10 Minuten und ist in 30 Minuten vollständig. Man erhitzt jedoch zur Sicherheit etwas länger und vergewissert sich durch Erhitzung des Rohres an einer anderen Stelle, ob aller Antimonwasserstoff übergegangen ist. Die Kapillare mit dem Spiegel wird nun abgesprengt, an beiden Enden, zweckmäßig unter Zusatz von Phosphorpentoxyd, zugeschmolzen und am besten bei durchfallendem Licht über weissem Papier mit den Normalspiegeln verglichen.

Ch. R. Sanger hat auch in Gemeinschaft mit O. F. Black<sup>2)</sup> die Bestimmung kleiner Arsenmengen und zusammen mit E. R. Riegel<sup>3)</sup> die Bestimmung kleiner Mengen von Antimon nach der Gutzeitmethode ausgeführt. Der arsen- und antimonwasserstoffhaltige Wasserstoff wird an einem, in einem engen Glasrohr befindlichen Merkurichloridpapierstreifen entlang geleitet und dieses dann durch geeignete Mittel »entwickelt«. Mit Hilfe der so entstehenden Farbbänder lässt sich die Bestimmung kleiner Mengen von Antimon und Arsen und die Unterscheidung dieser Körper von solchen, die eine ähnliche Einwirkung auf die Papierstreifen ausüben, ermöglichen.

<sup>1)</sup> Vergl. W. Fresenius, diese Ztschrft. 22, 400 (1883). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. 58, 121 (1908); vergl. auch diese Ztschrft. 51, 792 (1912). —

<sup>3)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. 65, 16 (1909).

Das Verfahren ist nicht neu. Schon Thomson<sup>1)</sup> leitete Arsenwasserstoff durch ein Rohr, in dem mit Mercurichlorid getränkte Baumwollfäden oder Papierstreifen hingen und Langmuir<sup>2)</sup> brachte dieselben Papierstreifen am Ende des Gasableitungsrohres an, ohne jedoch seine positiven Ergebnisse zu quantitativen Bestimmungen zu benutzen. Die Schwierigkeit bei dem Verfahren liegt darin, dass das Papier gleichmäßig auf beiden Seiten von dem Arsen- oder Antimonwasserstoff umspült werden muss, damit auch gleichartige, vergleichbare Farbbänder erhalten werden. Das empfindliche Mercurichloridpapier wird hergestellt, indem dichtes, weiches Filtrier- oder Zeichenpapier mit einer 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen Lösung von reinem Mercurichlorid wiederholt durchtränkt und an einem staubfreien Platz getrocknet wird. Nach dem Trocknen schneidet man es in Streifen von 7 cm Länge und gleichmäßig 4 mm Breite und bewahrt diese trocken und dunkel bis zum Gebrauch auf. Die Reagenzien müssen vollkommen frei von Verunreinigungen, wie As, Sb, P und H<sub>2</sub>S sein.

Der Entwicklungsapparat besteht, wie aus Fig. 29 S. 466 ersichtlich, aus einer etwa 30 *ccm* fassenden Glasflasche mit weitem Hals, die mit einem reinen 2fach durchbohrten Gummistopfen versehen ist. Durch die eine Bohrung geht ein Trichterrohr von etwa 15 *cm* Länge, welches, am unteren Ende bis auf etwa 1 *mm* verengt, bis auf den Boden der Flasche geht. In der anderen Bohrung sitzt ein, unten mit dem Stopfen abschneidendes und aussen zuerst im rechten Winkel und dann in derselben Ebene zurückgebogenes Glasrohr, durch welches der entwickelte Wasserstoff abgeleitet wird. An diesem Rohr ist mit Hilfe eines Gummistopfens ein kurzes Kugelrohr von etwa 12 *mm* Durchmesser befestigt, das in einem längeren Rohr von etwas über 4 *mm* innerem Durchmesser endigt und bestimmt ist, die Papierstreifen bei der Prüfung aufzunehmen. Die Kugel dieses »Niederschlagsrohres« ist mit sauberer Baumwolle gefüllt, die, um sie bei gleichmäßiger Trockenheit zu erhalten, über Schwefelsäure aufbewahrt wird. Anstatt des Kugelrohres kann auf den Gummistopfen des Ableitungsrohres auch ein Glasrohr von 12 *mm* Durchmesser gesetzt werden, in das die Baumwolle gebracht wird und an welchem durch einen anderen Gummistopfen das Niederschlagsrohr befestigt wird.

Die Einfachheit des Apparates erlaubt, eine Anzahl von Bestimmungen gleichzeitig nebeneinander zu machen, es ist jedoch ratsam, die Entwicklungsflasche, sowie die anderen Teile des Apparates immer von derselben Grösse zu wählen, sowie auch die Ausführung der Bestimmungen immer unter den gleichen Bedingungen erfolgen zu lassen.

Die zu reduzierende Lösung darf keine störenden organischen Substanzen enthalten und auch keine Metalle, die die Bildung von Arsenwasserstoff verzögern oder verhindern. Schwefelwasserstoff in kleinen

1) Roy. Comm. on Arsenical Poisoning. Final Report. II. Seite 58, London.

— 2) Journ. Americ. Chem. Soc. 21, 133 (1899).

Mengen kann unschädlich gemacht werden, wenn man vor den Merkurichloridpapierstreifen einen mit Bleiazetat getränkten Papierstreifen in das genügend lange Niederschlagsrohr bringt. Phosphite und Hypophosphite müssen vor Einführung der Lösung oxydiert werden; Phosphorwasserstoff stört in kleinen Mengen nicht besonders, ebenso wie Antimonwasserstoff, der in kleinen Mengen wohl die Bestimmung, aber nicht die Erkennung von Arsen verhindern kann. Freie Salpetersäure muss vermieden werden, Arsenate erfordern eine bedeutend längere Reduktionsdauer als Arsenite und werden deshalb vorher mit Schwefeldioxyd reduziert.

Das Merkurichloridpapier muss mit einem Gas in Reaktion treten, in dem die Feuchtigkeit möglichst konstant ist. Aus diesem Grunde darf das Papier nicht zu feucht werden, sonst werden die Farbbänder zu kurz und unvollkommen schattiert; das Gas kann auch nicht getrocknet werden, sonst verteilt sich das Farbband über die ganze Länge des Papierstreifens und ein Teil des Arsenwasserstoffs kann sogar der Einwirkung des Papiers entgehen. Nach 10—12 Versuchen muss man deshalb die Baumwolle erneuern, weil sie sonst zu feucht wird und das Gas nicht mehr genügend trocknet. Damit dies aber am Anfang nicht in zu hohem Maße geschieht, muss die Baumwolle zunächst auf einen gewissen Feuchtigkeitsgrad gebracht werden. Zu diesem Zweck lässt man die Wasserstoffentwicklung vor Zusatz der zu untersuchenden Lösung gewöhnlich 1 Stunde, am besten aber über Nacht gehen.

Um die Bestimmung von Arsen nach den vorstehenden Angaben auszuführen, werden 3 g granuliertes Zink in das Entwicklungsgefäß gebracht und ein Streifen Merkurichloridpapier ganz in die Niederschlagsröhre geschoben. Nach Zusatz von 15 *ccm* 1,5 n-HCl lässt man die Entwicklung einige Zeit gehen, um die nötige Feuchtigkeit in den Absorptionsraum zu bringen und sich auch zu überzeugen, dass der Papierstreifen farblos bleibt, also kein Arsen vorhanden ist. Ist das der Fall, so giesst man die zu prüfende Lösung wie bei der vorher beschriebenen Bestimmung von Antimon nach Berzelius-Marsh durch die Trichterröhre ein. Nach wenigen Minuten färbt sich der Papierstreifen je nach der Arsenmenge gelb bis rot und die Abscheidung ist in 30 Min. beendet. Der so erhaltene gefärbte Papierstreifen wird nun mit Normalstreifen verglichen, die unter denselben Bedingungen und Anwendung kleiner Mengen von Arsen hergestellt werden.

Das schnelle Verbleichen der Farbbänder unter gewöhnlichen Umständen durch Einwirkung von Licht und besonders von Feuchtigkeit erfordert ein Auswaschen des überschüssigen Merkurichlorids aus den Papierstreifen. Durch kochendes Wasser wird die Farbe schnell zerstört, durch kaltes Wasser wird sie in 1—2 Tagen mattgrau, durch eine nicht länger als 2 Min. dauernde Behandlung mit 6 n-HCl bei einer 60°C nicht übersteigenden Temperatur werden die Farbbänder bei grösseren Mengen von Arsen glänzend dunkelrot, bei geringeren tiefer gelb als vorher. Beim Trocknen werden die Farben matter. Wird das

ursprüngliche Farbband einige Minuten lang mit  $n\text{-NH}_4\text{OH}$  behandelt, so entsteht eine dichte kohlschwarze Färbung von etwas grösserer Länge als die der gelben oder roten unentwickelten. Dieses schwarze Band ist weit haltbarer als die anderen farbigen, man muss jedoch die Normalbänder sämtlich trocknen und trocken aufbewahren, was am besten geschieht, wenn man in ein an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr von 5 mm Breite auf den Boden etwas Phosphorpentoxyd oder für die schwarzen Bänder etwas frischen ungelöschten Kalk gibt und diese mit trockener Baumwolle bedeckt. Der Streifen wird dann mit dem gefärbten Ende nach unten in das Glas hineingebracht, oben mit einem Tropfen Kanadabalsam befestigt, worauf man das Rohr zuschmelzt. Die so aufbewahrten Normalbänder können einige Monate zum Vergleich benutzt werden, obwohl der Glanz der Farbe schon nach einigen Wochen verloren geht. Eine dem Original beigegebene farbige Tafel zeigt die Farbänderungen für Mengen von 2—70 mmg in ursprünglichem Zustand, sowie nach der Entwicklung mit Salzsäure und auch mit Ammoniak.

Zu der Herstellung der Normalbänder ist noch zu bemerken, dass die dazu zu verwendenden ganz verdünnten Lösungen von arseniger Säure immer frisch bereitet werden müssen, da dieselben schon innerhalb 1—2 Tagen schwächere Farbbänder liefern. Beim Vergleich ist zu beachten, dass die auf beiden Seiten der Papierstreifen befindlichen Bänder nicht immer die gleiche Länge haben und deshalb die mittlere Länge genommen werden muss. Für grössere Mengen von Arsen ist es charakteristisch, dass das Band nach der Behandlung mit Salzsäure durch wenig  $\frac{1}{100}$  Goldlösung schön purpurn wird.

Arsenmengen von 70 bis zu 2 mmg  $\text{As}_2\text{O}_3$  lassen sich mit Hilfe der 70 : 4 mm Papierstreifen gut erkennen, kleinere bis zu 0,3 mmg lassen sich noch mit blossem Auge besonders nach der Entwicklung mit Salzsäure oder Goldchlorid und Anwendung von kleineren Papierstreifen 35 : 2 mm in einem entsprechend engeren Niederschlagsrohr feststellen, bei 0,05 mmg tritt überhaupt keine erkennbare Reaktion mehr ein. Mit Sicherheit kann noch 0,08 mmg  $\text{As}_2\text{O}_3$  oder  $\frac{1}{17000}$  mg As nachgewiesen werden.

Die Verf. haben noch eingehende Versuche über die Einwirkung grösserer Mengen von Schwefel-, Phosphor- oder Antimonwasserstoff allein und in Gegenwart von Arsenwasserstoff auf das Quecksilberchloridpapier angestellt, bezüglich deren auf das Original verwiesen werden muss. Es ergibt sich aus denselben, dass grössere Mengen dieser Körper vor der Bestimmung des Arsens entfernt, bezw. unschädlich gemacht werden müssen.

Für die Bestimmung von Antimon auf dieselbe Weise ist maßgebend, dass Mengen bis zu 0,07 mg auf Quecksilberchloridpapier keine sichtbare Färbung hervorrufen, auch Salzsäure entwickelt keine Farbe. Wenn solche Streifen aber mit Ammoniak behandelt werden, so bildet

sich ein schwarzes Band, dessen Länge und Stärke der vorhandenen Antimonmenge proportional ist. Dieses Band wird mit Normalbändern verglichen.

Der hierzu dienende Apparat hat, wie aus Figur 30, S. 466 zu ersehen ist, eine etwas andere Form als der für die Arsenbestimmung. Das gleichgrosse Reduktionsgefäss trägt einen zweifach durchbohrten reinen Gummistopfen, durch den 2 Trichterröhren führen. Die eine, zum Eingiessen der Säure und der zu untersuchenden Lösung dienend, ist am unteren Ende bis auf 2 *mm* zusammengesmolzen und reicht bis auf den Boden des Gefässes, die zweite, durch welche der Gasstrom abgeleitet wird, schneidet mit dem Stopfen unten ab und hat direkt über dem Stopfen eine 17—20 *mm* breite zylindrische Erweiterung, die oben einen Gummistopfen trägt. Durch diesen geht das aussen rechtwinkelig gebogene »Niederschlagsrohr«, das den Merkurichloridpapierstreifen aufnimmt und dessen innerer Durchmesser möglichst genau 4 *mm*, keinesfalls weniger, beträgt. Der wagrechte Schenkel dieses Rohres ist 9—10 *cm* lang.

Während bei der Arsenbestimmung der Feuchtigkeitsgehalt des Gases gleichmässig, aber sehr gering sein muss, was durch das eingefügte Baumwollfilter gut erreicht wird, muss der antimonhaltige Wasserstoff einen viel grösseren Feuchtigkeitsgehalt aufweisen, um feste und gleichförmige Niederschläge auf den Papierstreifen zu erzeugen. Bei Anwendung von Baumwolle werden die entwickelten Farbbänder zu lang, ungleichmässig und nicht vergleichbar, man benutzt deshalb besser Papierscheiben, die mit einer Lösung von normalem Bleiazetat getränkt, getrocknet und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Für den Gebrauch werden sie, mit etwas Wasser angefeuchtet, in das gradwandige Trichterrohr gebracht. Die Merkurichloridpapierstreifen sind dieselben, wie sie auch zur Arsenbestimmung gebraucht werden. Die Reagenzien müssen natürlich frei von Antimon und namentlich von Arsen sein.

Zur Ausführung des Versuchs wird eine Scheibe Bleiazetatpapier in das Trichterrohr gebracht und ein Tropfen Wasser genau auf die Mitte des Papiers gesetzt, so dass sich das Wasser gleichmässig über die ganze Fläche verteilt. Dann schiebt man einen Merkurichloridpapierstreifen in das Niederschlagsrohr, gibt 3 *g* gleichmässig gekörntes Zink in die Flasche und setzt den Apparat zusammen. Man lässt nun 10 *ccm* 1,5 *n*-HCl durch das betr. Trichterrohr einfließen und setzt so die Wasserstoffentwicklung in Gang. Nach einiger Zeit überzeugt man sich durch Behandlung des Papierstreifens mit Ammoniak, dass weder Arsen noch Antimon als Verunreinigung vorhanden sind. Danach giesst man, um einen regelmässigen Strom von Wasserstoff zu erhalten, die Säure ab, fügt 15 *ccm* neue Salzsäure zu, schiebt einen neuen Papierstreifen ein und gibt nach 5 Minuten die zu prüfende Lösung auf dieselbe Weise, wie bei der Arsenbestimmung angegeben, in das Gefäss. Die Reduktion lässt man 30—40 Minuten vor sich gehen,

wobei man, wenn die anwesende Antimonmenge nicht mehr als 70 *mmg* beträgt, keine Einwirkung auf das imprägnierte Papier bemerkt. Ist sie höher, so kann eine schwache Graufärbung entstehen, grössere Mengen färben das Papier dunkler. Ist das Papier irgendwie gefärbt, so ist das ein Zeichen, dass die vorhandene Antimonmenge zu gross ist, und man wiederholt den Versuch mit einem kleineren Teil der Lösung oder mit entsprechend weniger der ursprünglichen Substanz.

Die Merkurichloridpapierstreifen werden nach beendigtem Versuch 5 Minuten lang mit  $n\text{-NH}_4\text{OH}$  behandelt. Bei Anwesenheit von Antimon erscheint langsam ein schwarzes Band, das etwas matter, aber beträchtlich kürzer ist als das mit derselben Arsenmenge erhaltene. Dieser Unterschied wird hauptsächlich durch die Feuchtigkeitsverhältnisse im Niederschlagsrohr bedingt. Das Farbband wird mit Normalbändern verglichen, die auf dieselbe Weise unter Anwendung entsprechend kleiner Antimonmengen, z. B. von 0,005—0,07 *mg*, hergestellt werden. Die entwickelten Normalbänder werden zweckmässig in trockenem Zustande zwischen 2 Glasplatten gelegt, die, zusammengeklebt und verhüllt, in einem Exsikkator aufbewahrt werden. Die Normalbänder halten sich eine Zeit lang, fehlen aber solche zum Vergleich, so kann eine annähernde Schätzung auch nach einer der Originalabhandlung beigefügten Tafel erfolgen. Für genauere Bestimmungen stellt man sich aber besser neue Normalbänder her.

Organische Stoffe dürfen, wie bei der Arsenbestimmung, nicht zugegen sein, der etwa zu Schwefelwasserstoff reduzierbare Schwefel muss vorher möglichst vollkommen entfernt werden, kleinere Mengen werden von dem Bleiazetatpapier zurückgehalten. Phosphorwasserstoff, der infolge der oxydierenden Behandlung der zu analysierenden Substanz bei der Analyse nicht leicht auftreten kann, ist leicht neben Antimon zu erkennen und kann dessen Bestimmung stören. Das Arsen muss selbstverständlich vorher sorgfältig entfernt werden.

Antimonmengen von 5 *mmg* werden leicht durch Anwendung der 4 *mm* Streifen erkannt. Kleinere Mengen können damit angezeigt, aber nicht bestimmt werden, durch Benutzung der kleineren 2 *mm* Streifen kann aber die Empfindlichkeit bis zur Bestimmung von 1 *mmg*  $\text{Sb}_2\text{O}_3 = 0,0008 \text{ mg Sb}$  gesteigert werden. Die Methode der Farbbänder ist somit viel empfindlicher als die Spiegelmethode von Sanger und Gibson, welche aber doch zur Bestätigung der ersteren und zur Prüfung der Resultate von Wert ist und leicht mit Teilen derselben zur Analyse hergestellten Lösung ausgeführt werden kann.

Der Nachweis und die annähernde Bestimmung geringer Antimonmengen gelingt auch gut nach Ph. Schidrowitz und H. A. Goldsbrough<sup>1)</sup>, wenn die antimonhaltige Lösung, mit etwas Akaziengummilösung versetzt, mit Schwefelwasserstoff behandelt wird.

<sup>1)</sup> Analyst 36, 101 (1911).

Bei Anwesenheit von Antimon erhält man so eine schön orangerote-kolloidale Lösung von Antimonosulfid, deren Farbstärke dem Antimon-gehalt entspricht. Um 2 mg Antimon kolloidal in 10 ccm Lösung zu halten, genügt der Zusatz von 0,1 ccm einer 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen Gummilösung. Arsen und Quecksilber, die unter denselben Umständen ebenfalls gefärbte kolloidale Lösungen geben, dürfen nicht zugegen sein.

Aus organischen Substanzen, Lebensmitteln, konserviertem Fleisch kann das Antimon zum grössten Teil, zu etwa 75—80<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, durch Fällung auf metallisches Kupfer nach Reinsch herausgezogen werden. Auf bekannte Weise wird dann das Antimon mit alkalischer Permanganatlösung wieder aufgelöst, indem das Kupfer mit dem Antimonniederschlag kurze Zeit mit 5 ccm 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>iger Kalilauge, 10 ccm Wasser und 1 ccm n-KMnO<sub>4</sub> bei etwa 70<sup>0</sup> C erwärmt wird. Dann giesst man von dem Kupfer ab, wäscht dasselbe etwas nach, kocht die antimonhaltige Lösung kurze Zeit und filtriert sofort von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd ab. In dem Filtrat wird der Permanganatüberschuss zerstört durch Zusatz von 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub>iger Weinsäurelösung zu der kochenden Flüssigkeit, bis dieselbe farblos ist. Nach dem Abkühlen bringt man auf Volumen, nimmt einen aliquoten Teil davon, der, schwach mit Salzsäure angesäuert, und mit etwas Gummilösung versetzt, warm mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Die Färbung ist ausserordentlich intensiv, in heisser Lösung empfindlicher und daher besser zu beurteilen als in kalter und wird mit Gegenproben verglichen, die unter Anwendung bekannter Mengen von Antimon auf dieselbe Weise und im gleichen Volumen vorbereitet werden. 0,005 mg Antimon lassen sich auf vorstehende Weise in 10 ccm Flüssigkeit noch mit Bestimmtheit erkennen, das ist 1:2000000. Für 0,02 mg ist die kalte Fällung noch empfindlich genug.

Die jodometrische Bestimmung von Antimon und Arsen neben Kupfer kann nach F. H. Heath<sup>1)</sup> ausgeführt werden, indem die das Antimon und Arsen in der höheren Oxydationsstufe enthaltende Lösung mit etwas Zitronensäure und für 0,3 g Kupfer in 50 ccm Lösung mit 3 g Kaliumjodid, für 100 ccm mit 5 g versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert wird. Das abgeschiedene Kuprojodid wird über Asbest abfiltriert und das Filtrat nach Zusatz von 1 ccm flüssigem Brom in einem bedeckten Erlenmeyerkolben gekocht. Wenn die Lösung nicht klar wird, setzt man nach dem Abkühlen nochmals etwas Brom zu und kocht die dabei klar werdende Lösung, um das überschüssige Brom zu verjagen, ein. Nach Verdünnung auf 100 ccm und Zusatz von 2 g Kaliumjodid kocht man wieder auf etwa 50 ccm ein, fügt nach dem Erkalten vorsichtig Schwefelsäure bis zur beginnenden Jodabscheidung unter Verwendung von Stärke als Indikator hinzu, neutralisiert mit Natriumhydrokarbonat

<sup>1)</sup> Ztschrift. f. anorg. Chem. 59, 87 (1908); durch Chem. Zentrbl. 79, II, 636 (1908).

und titriert Arsen und Antimon in bekannter Weise mit  $\frac{n}{10}$  Jodlösung. Wenn man die Summe von Arsen und Antimon zugleich bestimmt, dann fallen die Resultate für das Kupfer ein wenig zu hoch aus. In Anlehnung an diese Arbeitsweise bestimmt Heath<sup>1)</sup> auch Arsen und Antimon in metallischem Kupfer, bezüglich der Ausführung im einzelnen wird auf das Original verwiesen.

Zur Bestimmung von Antimon und Arsen in Blei-Antimonlegierungen verfährt G. M. Howard<sup>2)</sup> folgendermaßen. Die fein verteilte Legierung wird mit Salzsäure bis zur vollendeten Einwirkung erwärmt. Dann nimmt man das Kölbchen von der Heizplatte, setzt wenig Salpetersäure zu, lässt stehen bis die Chlorentwicklung einsetzt, worauf beim Umschütteln Arsen und Antimon leicht in Lösung gehen. Nach 5 Minuten langem, starkem Kochen leitet man in die heisse Lösung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung und vertreibt dann den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch einen kräftigen Luftstrom. Wenn nicht zu wenig Salzsäure vorhanden ist, ist das ausgefällte Arsensulfid frei von Antimon, und auch beim Erkalten fällt letzteres nicht aus. Die kalte Flüssigkeit wird unter gutem Umschwenken mit dem gleichen Teil Wasser verdünnt, durch ein Doppelfilter filtriert und der Niederschlag mit möglichst wenig, genügend Salzsäure enthaltendem kaltem Wasser antimonfrei ausgewaschen. Hat sich Bleichlorid mit abgeschieden, so muss dasselbe aus dem Arsenniederschlag durch Waschen mit heissem Wasser entfernt werden.

Um das Arsen zu bestimmen, wird der Niederschlag mit nicht mehr als 20 *ccm* Wasser in den Fällungskolben zurückgespült, mit 5 Tropfen 20% iger Natronlauge versetzt, kurze Zeit gekocht und durch dasselbe Filter in einen 250 *ccm* fassenden Erlensmeyerkolben filtriert. Wenn die Menge des Niederschlags beträchtlich ist, wird die Behandlung mit Natronlauge wiederholt. Dann wäscht man das Filter mit heissem Wasser vollständig aus, oxydiert das Filtrat mit Wasserstoffsperoxyd und zerstört den Überschuss des letzteren durch Einkochen auf 20 *ccm*. Nach dem Abkühlen setzt man 0,1 *g* Kaliumjodid zu der Lösung, darauf 20 *ccm* konz. Salzsäure und titriert nach 5 Minuten mit eingestellter Thiosulfatlösung. Das Arsen kann auch nach dem Silberarsenatverfahren bestimmt werden, wenn die Lösung frei von Chlorion ist, oder gravimetrisch, wozu das Arsensulfid aber besser in Ammoniak gelöst wird.

Um Antimon in dem Filtrat vom Arsenniederschlag zu bestimmen, stumpft man die Säure durch Zusatz kleiner Mengen gepulverten Natriumkarbonats grösstenteils ab. Fällt dabei etwas Blei aus, so wird dasselbe mit etwas Salzsäure wieder in Lösung gebracht. Man setzt Natriumhydrokarbonat im Überschuss zu und ermittelt das Antimon durch Titration mit Jodlösung. Wenn nur eine nicht in Betracht kommende

<sup>1)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. **3**, 78 (1910); durch Chem. Zentrbl. **83**, I, 51 (1912). — <sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 378 u. 1789 (1908); durch Chem. Zentrbl. **79**, I, 1488 (1908) u. **80**, I, 580 (1909).

geringe Menge von Arsen zugegen ist, was man bei einiger Übung an dem Aussehen des Niederschlags erkennen kann, ist die Filtration desselben unnötig, und man braucht dann nur die reduzierte Lösung in die grössere Flasche zu übertragen und dieselbe nach erfolgter Neutralisation mit Jod zu titrieren. Der suspendierte Niederschlag beeinträchtigt die Titration nicht.

C. R. McCabe<sup>1)</sup> wendet zur Analyse von Antimonblei das Verfahren von Demorest<sup>2)</sup> mit einigen Abänderungen an, durch die eine gute Trennung des Antimons von dem Blei erreicht wird. Danach löst man 1 g der Legierung in 50 *ccm* konz. Schwefelsäure, kocht 5 Min., fügt nach dem Erkalten 50 *ccm* Wasser und nach 10 Min. langem Kochen nochmals 50 *ccm* Wasser zu. Wenn sich das Bleisulfat abgesetzt hat, dekantiert man die überstehende Flüssigkeit durch einen Goochtiiegel ab, wäscht durch zweimalige Dekantation mit je 20 *ccm* Wasser nach und stellt das antimonhaltige Filtrat beiseite. Das Bleisulfat wird mit 50 *ccm* 20%iger Ammonazetatlösung in Lösung gebracht und daraus, nach dem Auswaschen des Tiegels, durch Zusatz von 25 *ccm* konz. Schwefelsäure wieder ausgefällt, auf denselben Goochtiiegel abfiltriert, ausgewaschen und zur Wägung gebracht. Zu den beiden getrennt gehaltenen Filtraten vom Bleisulfat fügt man  $\frac{1}{10}$  KMnO<sub>4</sub> im Überschuss, der mit Ferrosulfat- oder Ferroammoniumsulfatlösung zurücktitriert wird. Von dem Gesamtverbrauch an Permanganat zieht man 0,3 *ccm* ab und findet durch Multiplikation des Permanganatverbrauchs mit 0,6 den Prozentgehalt an Antimon.

Das erste Filtrat, welches das gesamte Zinn enthält, wird mit 25 *ccm* Schwefelsäure und, wenn weniger als 0,1 g Antimon in Lösung ist, mit der daran fehlenden Menge versetzt, in der nicht mehr als 300 *ccm* betragenden Flüssigkeit das Zinn mit 15 g Eisennägeln reduziert und die reduzierte Lösung mit 150 *ccm* Wasser verdünnt. Nach dem Abkühlen filtriert man durch Baumwolle, wäscht mit Schwefelsäure 1:5 aus und titriert das Stannosulfat mit Stärke und Jodlösung.

Über die Fällung der Arsensäure mit Ammoniummolybdat berichtet G. Maderna<sup>3)</sup>, dass das arsenmolybdänsäure Ammon je nach den Bedingungen, die bei der Fällung vorhanden sind, in der weissen oder gelben Modifikation ausfällt. Bei der weissen ist das Verhältnis von As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MoO<sub>3</sub> wie 1:16, wie zuerst von Gibbs<sup>4)</sup> festgestellt wurde, in der gelben dagegen wie 1:24, wie das auch Treadwell in seinem bekannten Lehrbuch angibt. Aus mineral-saurer, am besten nicht zu stark salpetersaurer Lösung, deren Azidität grösser ist als 0,03 g Wasserstoffionen auf 100 *ccm*, fällt die gelbe Verbindung aus bei Gegenwart einer genügenden Menge Ammonium-

<sup>1)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. 9, 42 (1916); durch Chem. Zentrbl. I, 302 (1918). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 53, 623 (1914). — <sup>3)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5) 19; II, 15 und 68; durch Chem. Zentrbl. 81, II, 912 und 913 (1910). — <sup>4)</sup> Am. Chem. Journ. 3, 406 (1881).

nitrat oder als teilweisen Ersatz desselben Ammoniummolybdat. Die Menge des letzteren hängt von der Konzentration und der Azidität der Lösung ab. Am geeignetsten erfolgt die Fällung in einem Volumen von etwa 90 *ccm* bei Gegenwart von 2,5 *ccm* konz. Salpetersäure und 6 *g* Ammoniumnitrat kochend heiss durch 1,6 *g* festes Ammoniummolybdat auf je 0,08 *g*  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Aus Lösungen, die weniger Mineralsäure enthalten als oben angegeben, entsteht durch Fällung bei Kochhitze die weisse Verbindung, die auch unlöslich in warmem Wasser und in ammoniumnitrathaltigem Wasser ist. Man fügt am besten zu 25—30 *ccm* einer Lösung 6 *g* Ammoniumnitrat, bringt zum Kochen und lässt nach Zusatz von 1,5 *g* festem Ammoniummolybdat für je 0,1 *g*  $\text{As}_2\text{O}_3$  noch einige Zeit sieden. Wenn sich der Niederschlag von Ammoniumarsenmolybdat abgesetzt hat, filtriert man denselben ab, wäscht ihn durch Dekantation mit ammoniumnitrathaltigem Wasser aus, löst ihn in Ammoniak, fällt die Lösung mit Magnesiummischung und bringt den erhaltenen Niederschlag als Magnesiumpyroarsenat zur Wägung. Bei der Fällung des Ammoniumarsenmolybdats aus organisch saurer Lösung, wie Wein-, Oxal-, Zitronen-, Essig-, Bernstein- und Phtalsäure, fällt, wahrscheinlich durch die Azidität und die Konzentration der anwesenden Salze bedingt, je nach den Umständen die weisse oder gelbe Form aus. Aus neutralen Lösungen fällt die weisse Form.

Maderna weist auch Arsensäure neben Phosphorsäure durch Fällung der ersteren aus essigsaurer Lösung mit Ammoniummolybdat nach. Zu der mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung der Alkalisalze der beiden Säuren in geringem Volumen fügt man 10—15 *ccm* konz. Ammoniumnitratlösung, erhitzt und setzt bei beginnendem Kochen 1 *g* festes Ammoniummolybdat zu. Wenn dies gelöst ist, lässt man noch etwa  $1\frac{1}{2}$  Min. kochen. Entsteht hierbei ein weisser Niederschlag, so ist Arsen zugegen. Auf diesem Wege kann man noch 0,002 *g*  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  auch in Gegenwart grösserer Mengen von Phosphorsäure nachweisen. Kalzium-, Strontium- und Magnesiumsalze machen die Reaktion weniger scharf, bei Anwesenheit von viel Arsensäure tritt die Fällung sofort ein, bei geringeren Mengen erst nach längerem Kochen.

Bzgl. der Zusammensetzung des gelben Ammoniumarsenmolybdats macht noch H. Pellet<sup>1)</sup> darauf aufmerksam, dass nach Champion und Pellet<sup>2)</sup> das Gewicht des Niederschlags zur Berechnung auf arsenige- und Arsensäure mit 0,0438, bezw. 0,051 zu multiplizieren ist, was einem Verhältnis von  $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3$  wie 1 : 21,8 gleichkommt gegen die Madernasche Zahl von 1 : 24.

Der Unterschied dürfte wohl auf verschiedene Arbeitsweise zurückzuführen sein.

<sup>1)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 16, 455 (1911); durch Chem. Zentrbl. 83, I, 736 (1912). — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. Paris 1877, S. 6.

Über die Fällung von Arsen durch unterphosphorige Säure und die darauf folgende jodometrische Bestimmung nach Behandlung mit einem Gemisch von Kaliumjodid und -Jodat macht L. Brandt<sup>1)</sup> Mitteilungen.

Arsen wird aus seinen Lösungen durch eine genügende Menge unterphosphoriger Säure als Metall ausgefällt. Bei Einwirkung von Jod auf das metallische Arsen bildet sich zunächst arsenige Säure neben einer geringen Menge von Arsensäure und in bikarbonatalkalischer Lösung erfolgt dann durch weiteren Jodzusatz vollständige Oxydation zu Arsensäure.

Dieses Prinzip ist zuerst von Engel und Bernard<sup>2)</sup> angegeben worden.

Brandt wendet gegen die Originalvorschrift ein, dass dabei die arsenhaltige Lösung alkalisch auf 20—40 *ccm* eingedampft werden solle, was bei arsenarmen Materialien, die grosse Einwagen erfordern, Schwierigkeiten hat.

Brandt löst nun in Anlehnung an dieses Verfahren eine grössere Menge Eisenerz oder metallisches Eisen oxydierend auf, entfernt nötigenfalls die Salpetersäure und fällt kochend heiss mit unterphosphoriger Säure, auch bei Gegenwart von Schwefelsäure, kocht nach Salzsäurezusatz kurze Zeit, filtriert das Arsen ab und titriert entweder nach Engel und Bernard mit Jodlösung, oder löst das Arsen mit einem Gemisch von Kaliumjodid und -jodat und titriert den Jodüberschuss mit Thio-sulfat zurück.

Die Ausfällung des Arsens wird durch Kochen beschleunigt, eine Kühlung ist dabei nicht erforderlich. Bei richtiger Ausführung sind höchstens noch Spuren im Filtrat nachweisbar. Eine Verflüchtigung von Arsen findet nach erfolgter Abscheidung auch bei längerem Kochen nicht statt. Die Reduktion wird beschleunigt durch starke Konzentration der Lösung, genügend Hypophosphit und Salzsäure. Die Fällung geschieht in möglichst geringem Volumen, etwa 60—100 *ccm*, dem 30 *ccm* konzentrierte Salzsäure D. 1,19 und 1,5 *g* Natriumhypophosphit, bzw. 10 *ccm* unterphosphorige Säure D. 1,15 zugesetzt werden, sie gelingt aber auch bei erheblich grösseren Flüssigkeitsmengen, wenn dabei entsprechend mehr unterphosphorige Säure angewandt wird. Grössere Salzmengen, wie Chlornatrium und Ferrochlorid, scheinen günstig auf den Fällungsprozess einzuwirken, Schwefelsäure stört nicht, es muss aber doch daneben die erforderliche, gewöhnliche Menge Salzsäure vorhanden sein.

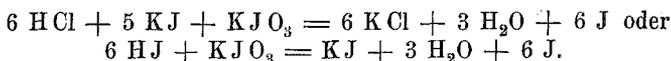
Die nach Engel und Bernard bewirkte Auflösung des Arsens durch Titration mit Jodlösung gibt zwar sehr genaue Resultate, ist aber für gewöhnlich zu zeitraubend. Brandt schlägt daher vor, die Jod-

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 37, 1445, 1471, 1496 (1913). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 36, 42 (1897).

menge, die zur Oxydation des Arsens zu arseniger Säure erforderlich ist, um Zeit zu sparen, nicht zu klein zu bemessen und nach erfolgter Auflösung des Arsens den Jodüberschuss vor Zusatz von Bikarbonat mit Thiosulfat zu beseitigen und schliesslich in bikarbonatalkalischer Lösung zu Ende zu titrieren. Wird nach erfolgter Auflösung des Arsens mit Wasser auf 150—200 *ccm* verdünnt, so zeigt es sich schon, ob ein Zurücktitrieren erforderlich ist. In der schwach sauren Flüssigkeit erfolgt die Oxydation der arsenigen zu Arsensäure schon fast vollständig. Ist kein Jodüberschuss vorhanden, so entfärbt sich die Flüssigkeit in längstens 1 Min., und man kann mit Jod zu Ende titrieren. Bleibt jedoch die Flüssigkeit gelb gefärbt oder bei Zusatz von Stärke blau, so nimmt man den Jodüberschuss mit Thiosulfat weg, setzt Bikarbonat zu und titriert mit Jod aus, wozu gewöhnlich nur wenige Zehntel *ccm* erforderlich sind. Das verbrauchte Thiosulfat muss von der Summe der beiden Jodmengen abgezogen werden, und die so erhaltenen Werte stimmen mit den durch einfache Titration ermittelten genau überein. Der Wirkungswert von 1 *ccm*  $\frac{1}{10}$  J ist gleich 0,00150 *g* As, entsprechend der Gleichung:  $2 \text{ As} + 10 \text{ J} + 5 \text{ H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_5 + 10 \text{ HJ}$ .

Die Auflösung des Arsens geschieht aber einfacher und schneller, wenn man dasselbe mit einem Gemisch von Kaliumjodid und -jodat behandelt. Der Arsenniederschlag färbt sich dabei sofort an den Rändern durch Jodausscheidung rotbraun, die Lösung schreitet anfangs langsam, dann mit zunehmender Jodabscheidung rascher fort und ist in kurzer Zeit beendet.

Säuren scheiden aus der Jodidjodatlösung Jod ab nach dem Schema:



Da nun selbst eine frisch bereitete Jodidjodatlösung bereits eine schwach gelbliche Färbung aufweist, infolge einer durch Luftwirkung bedingten minimalen Jodabscheidung, genügt diese ganz geringe Menge Jod schon, um eine entsprechende Menge Arsen zu arseniger Säure zu oxydieren und so den Oxydationsprozess ohne besonderen Jodzusatz einzuleiten. Durch die nun fortlaufende Bildung von Jodwasserstoff und arseniger Säure scheidet sich aus dem Jodidjodatgemisch immer mehr Jod ab, bis das gesamte Arsen zuletzt zu Arsensäure oxydiert ist. Da nun nicht alles in Freiheit gesetzte Jod zur Oxydation erforderlich ist, genügt es, in der mit kaltem Wasser verdünnten Lösung den Jodüberschuss zurückzutitrieren, um die Menge des oxydierten Arsens zu finden. Die arsenige oder Arsensäure treten dem Jodidjodat gegenüber nur mit einer Valenz als einbasische Säuren auf, wie durch die Gleichung:  $6 \text{ H}_3\text{AsO}_3 + 5 \text{ KJ} + \text{KJO}_3 = 6 \text{ KH}_2\text{AsO}_3 + 6 \text{ J} + 3 \text{ H}_2\text{O}$  veranschaulicht wird. Da aber 1 As hier 1 J entspricht, sollte der Titer des  $\frac{1}{10}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  für 1 *ccm* gleich 0,0075 *g* J sein. In Wirklichkeit verbraucht man aber, was berücksichtigt werden muss, etwas mehr

Thiosulfat als die theoretische Menge und zwar um so mehr, je länger man nach erfolgter Auflösung des Arsens mit dem Zurücktitrieren wartet, weil dann wahrscheinlich die Arsensäure auch mit ihrer zweiten Valenz auf das Gemisch einwirkt. Will man deshalb eine grosse Anzahl von Niederschlägen titrieren, so muss dies bei jedem einzelnen sofort nach Lösung des Arsens geschehen und nicht erst, wenn sämtliche vorher mit dem Jodidjodat übergossen wurden.

Die gefundene Zahl ist ausserdem noch mit einer Korrektur zu versehen, die sich ergibt, wenn man ein Filter, wie es zum Abfiltrieren des Arsens dient, nach dem Auswaschen mit heissem Wasser mit der entsprechenden Menge Jodidjodat einige Zeit in einem bedeckten Becherglas mit einem Glasstab umrührt, so wie es bei Ausführung der Titration geschieht und die geringe Jodausscheidung titriert. Dazu werden etwa 0,1 *ccm*  $\frac{1}{10}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  verbraucht. Brandt hat so, auch unter Berücksichtigung des vorher erwähnten Mehrverbrauchs, den Titer des  $\frac{1}{100}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , das er zum Titrieren benutzt, zu 0,000682 *g* As gefunden, anstatt des theoretischen von 0,00075 *g*.

Um die Jodidjodatlösung zu bereiten, löst man in 400 *ccm* warmem Wasser 6 *g*  $\text{KJO}_3$ , nach dem Erkalten noch 30 *g*  $\text{KJ}$  und füllt auf 500 *ccm* auf. Die Mischung wird möglichst kalt zur Anwendung gebracht, bei erhöhter Zimmertemperatur ist sie wie auch das anzuwendende Wasser abzukühlen. Annähernd 15 *ccm* davon genügen für 0,05 *g* Arsen, für kleinere Mengen nimmt man entsprechend weniger; mehr als 0,05 *g* Arsen in Arbeit zu nehmen, ist nicht ratsam, weil sich dasselbe dann in zu kompakter Form abscheidet, die Auflösung deshalb um so länger dauert und sich dadurch auch der Mehrverbrauch an Thiosulfat vergrössert.

Um das Arsen in Eisenerzen nach der vorbeschriebenen Weise zu bestimmen, werden 10 *g* Erz mit 6—8 *g* Kaliumchlorat in einem breiten, mit einem Uhrglas nicht ganz bedeckten Becherglas mit etwa 60 *ccm* konz. Salzsäure versetzt und schnell und kräftig umgeschüttelt. Wenn die erste stürmische Cl-Entwicklung vorüber ist, erwärmt man, bis nach öfterem Umschütteln ausser der Kieselsäure alles gelöst ist. Dann dampft man bei zurückgeschobenem Uhrglas bis etwa zur Hälfte ein, verdünnt mit etwas Wasser, filtriert und wäscht zuerst mit heisser verd. Salzsäure und darauf mit Wasser aus. Das Filtrat, welches nötigenfalls offen nach Zugabe von etwas Chlorat auf 100—120 *ccm* eingedampft wird, erhitzt man in einem hohen bedeckten Becherglas bis fast zum Sieden. Von Eisen- und Stahlproben werden 10 *g* in einem hohen bedeckten Becherglas mit verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht, die Lösung zur Trockne verdampft, mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert, das Filtrat auf etwa 120 *ccm* verdünnt und zum Kochen erhitzt. Nun trägt man vorsichtig in kleinen Portionen Ameisensäure D. 1,18 ein, worauf nach kurzer Zeit eine heftige Reaktion erfolgt, welche bisweilen durch Einspritzen von etwas Wasser gemässigt.

werden muss. Wenn die Flüssigkeit ruhig kocht und auf weiteren Zusatz von Ameisensäure nicht mehr reagiert, ist die Salpetersäure gänzlich zerstört, und man verfährt wie vorher bei Erzen. Da aber die Zerstörung der Salpetersäure durch Ameisensäure wegen des starken Schäumens etwas unbequem ist, raucht man besser die salpetersaure Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure ab, nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf und filtriert, wenn nötig. Bei sehr kohlenstoff- und siliziumarmen Eisensorten kann das Abfiltrieren des Rückstandes unterbleiben. Die so erhaltene Lösung wird nun ebenfalls wie die Erzlösung bis fast zum Sieden erhitzt und zuerst einige Körnchen, dann allmählich mehr festes Natriumhypophosphit zugegeben. Einige Vorsicht ist hier am Platz, weil die Flüssigkeit anfangs leicht heftig aufschäumt. Es bildet sich die bekannte, geronnenem Eiweiss ähnliche Masse von Ferrihypophosphit, die sich in der heissen Flüssigkeit bald wieder löst. Wenn die tief rotbraune Flüssigkeit allmählich hellgrün geworden ist, gibt man den Rest Hypophosphit zu, worauf alsbald die Arsenausscheidung beginnt. Man erhitzt noch einige Minuten, setzt 35 *ccm* konz. Salzsäure zu, kocht kurze Zeit auf und erhält noch  $\frac{1}{4}$  Stunde bis nahe am Sieden. Dann wird das Arsen abfiltriert, mit heissem Wasser säurefrei gewaschen, mit Jodidjodat versetzt und mit  $\frac{n}{10}$  oder besser  $\frac{n}{100}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert. Zur Reduktion von 10 *g* Erz genügen 21 *g* Hypophosphit, für die gleiche Menge Metall 40 *g*. Mit dem Arsen fällt bei Verwendung von Natriumhypophosphit leicht etwas Natriumchlorid aus, das, wenn es das Filter verstopft, mit heissem Wasser leicht beseitigt werden kann. Benutzt man das Kalziumsalz, so tritt diese Schwierigkeit nicht ein, seine Anwendung verbietet sich aber bei Anwesenheit von Schwefelsäure.

Kiesabbrände können wie Eisenerze behandelt werden, Pyrit wird in starkem Königswasser gelöst, mit überschüssiger Schwefelsäure zur Trockne verdampft, mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und in der beschriebenen Weise filtriert und reduziert.

Die Jodidjodatmethode ist auch bei Gegenwart der meisten häufiger vorkommenden Metalle anwendbar, wie Brandt<sup>1)</sup> unter Anwendung grösserer Mengen derselben, meist 10 *g*, festgestellt hat. Mangan-, Chromi- und Zinksalze bieten weiter keine Schwierigkeiten. Bei Nickel und Kobalt kann die Eintragung des Hypophosphits, die bei Eisenerzen in der Siedehitze geschehen muss, bei Abwesenheit grösserer Eisenmengen in der Kälte vorgenommen werden. Man gibt zu der nicht mehr als 100—120 *ccm* betragenden salzsauren Lösung 15—20 *g* Natriumhypophosphit (bei Abwesenheit von Schwefelsäure besser das Kalziumsalz) oder 20 *ccm* unterphosphorige Säure D. 1,15, erwärmt bis nahe zum Sieden und verfährt nach dem Salzsäurezusatz weiter wie bei der heissen Fällung. Zinn wird als Metall unter Chloratzusatz in Salzsäure gelöst, man kann es aber auch ohne Arsenverlust nur in

1) Chem. Ztg. 38, 461 und 474 (1914).

Salzsäure lösen<sup>1)</sup> und mit Hypophosphit behandeln. Dabei entsteht zuweilen ein weisser Niederschlag, der sich aber auf vermehrten Salzsäurezusatz wieder auflöst. Stannochlorid allein bewirkt ja auch nach Andrews und Farr<sup>2)</sup> eine quantitative Arsenabscheidung. Als Reduktionsmittel empfiehlt sich dasselbe aber nicht, wenn im Arsenfiltrat noch andere Bestimmungen, wie die von Zink und Blei, ausgeführt werden sollen. Bei grösseren Mengen von Blei muss dasselbe wegen der Schwerlöslichkeit seines Chlorids vorher als Sulfat abgeschieden werden, bei weniger als 1-g Blei lässt sich die Arsenbestimmung und diejenige des Bleis im Filtrat anstandslos ausführen. Silber muss vorher als Chlorid abgeschieden werden, Kupfer wird in salpetersaurer und schwefelsaurer Lösung selbst durch Hypophosphit metallisch gefällt, in salzsaurer Lösung zwar nicht, aber mit dem Arsen fällt etwas Kupfer aus, das die maßanalytische Bestimmung stört; die Abscheidung des Arsens ist bei Anwesenheit von Kupfer nicht vollständig. Bis zu  $\frac{1}{2}$  g Kupfer stört aber nicht, wenn die Salzsäuremenge auf 50 *ccm* erhöht wird, bei grösseren Mengen von Kupfer wird das Arsen besser aus der Lösung mit nötigenfalls vorher zuzusetzendem Ferrion durch Kochen mit überschüssigem Ammoniak ausgefällt und der arsenhaltige Eisenniederschlag weiter in gewohnter Weise behandelt. Bei stark aluminiumhaltigen Lösungen, die nicht ohne Schwierigkeit auf das nötige kleine Volumen konzentriert werden können, ist die Arsenbestimmung nicht genau, bei Gegenwart von 6,6 g gelöstem Aluminium gelang jedoch die Trennung. Aus metallischem Aluminium entweicht das Arsen als Arsenwasserstoff, der mit Brom oxydiert werden kann. Aus dieser Lösung lässt sich dann das Arsen abscheiden. Wismut, das bei geringer Salzsäuremenge und namentlich bei Anwesenheit von Schwefelsäure durch Hypophosphit ebenfalls metallisch abgeschieden wird, lässt sich bei vermehrtem Salzsäurezusatz, 50 *ccm*, wieder in Lösung bringen, so dass die Arsenfällung doch gelingt. Kadmium bildet mit Hypophosphit eine auch in Salzsäure schwer lösliche Verbindung, die aus dem Arsenniederschlag durch wiederholtes Auskochen mit verd. Salzsäure entfernt werden muss, bei kleineren Kadmiummengen ist dies nicht immer nötig. Wismut und Kadmium, wie auch Zink lassen sich im Filtrat vom Arsenniederschlag leicht bestimmen. Quecksilber muss vorher durch Reduktion mit Ameisensäure und phosphoriger Säure in der Kälte oder durch Kochen mit Hydrazinsulfat in ammoniakalischer Lösung abgeschieden werden, ehe die Ausfällung des Arsens mit Hypophosphit gut ausführbar ist. Bei der ersteren Methode mit phosphoriger Säure erhält man genauere Resultate. Neben Antimon lässt sich die Arsenbestimmung auch ohne viel Umstände ausführen, wie das z. B. bei Bleischrot und Hartblei<sup>3)</sup> unter Berücksichtigung der bei Anwesenheit von viel Blei auftretenden Schwierigkeit möglich ist.

<sup>1)</sup> Victor, vergl. diese Ztschrft. 45, 450 (1906). -- <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 49, 721 (1910). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. öffentl. Chem. 21, 66 (1915); durch Chem. Zentrbl. 86, I, 960 (1915).

Die Ausfällung des Arsens aus heissen Lösungen, sowie die Bestimmung des Arsens nach der Jodidjodatmethode gestattet also ein wesentlich schnelleres Arbeiten als die der Jodmethode von Engel und Bernard, die aber genauer ist und keine empirische Berechnung der Resultate erfordert.

Brandt<sup>1)</sup> macht auch noch auf einige Fehlerquellen bei der Arsendestillation mit Ferrochlorid aufmerksam. Werden Erze, die Mangan in der höheren Oxydationsstufe enthalten, mit Salpetersäure und Schwefelsäure abgeraucht, so findet Bildung von Mangan- und Übermangansäure statt. Wird die Salzmasse in den Destillationskolben gespült und mit festem Ferrochlorid versetzt, so kann es vorkommen, dass bei Zusatz von Salzsäure noch nicht genug Ferrochlorid in Lösung war und durch Einwirkung der Salzsäure auf die mangansäurehaltigen Kristallbrocken Chlorentwicklung stattfindet, die bisweilen schon durch den Geruch wahrgenommen werden kann. Das Chlor geht teilweise in das Destillat über und stört die Jodtitration, aber auch die Fällung des Arsens mit Schwefelwasserstoff. Vermeiden kann man dies, wenn man das Ferrosalz in Lösung zugibt, oder mit wenig Wasser gut umschüttelt, um die Salzmasse vollständig mit gelöstem Ferrosalz in Berührung zu bringen, ehe die Salzsäure dazukommt. Durch kurzes Aufkochen der Masse mit etwas Wasser erzielt man dieselbe Wirkung, nach dem Erkalten gibt man die Salzsäure zu und destilliert. Mangan- und Manganeisenerze verbrauchen bei grosser Einwage ganz erhebliche Mengen an Ferrosalz, wozu die gewöhnlich angewandten 15--20 g nicht ausreichend sind. Auch die zur Neutralisation des stark salzsäurehaltigen Destillates angewandten Reagenzien bedingen bisweilen unrichtige jodometrische Titrationsresultate. Dem durch das Neutralisieren entstehenden grossen Volumen muss durch einen blinden Versuch Rechnung getragen werden<sup>2)</sup>.

R. C. Roark und C. C. McDonnell<sup>3)</sup> sprechen den Ferrosalzen allein nach ihren Versuchen eine gute Reduktionswirkung auf Arsensäure ab. In den Fällen, in denen damit beim Destillationsverfahren gute Resultate erzielt werden, ist nach ihren Angaben entweder metallisches Kupfer oder ein Kupfersalz zugegen, oder das Arsen ist nur in sehr geringer Menge oder als Metall, bzw. als Arsenit und nicht als Arsenat vorhanden. Kupferchlorür dagegen bewirkt in salzsaurer Lösung vollständige Reduktion und ermöglicht dadurch die Trennung des Arsens von den anderen Metallen durch Destillation als Arsenochlorid.

P. Jannasch und T. Seidel<sup>4)</sup> destillieren das Arsen mit Hydrazin und Kaliumbromid in einem besonders dazu konstruierten Apparat ab. Die Kühlröhre des fast wagerecht liegenden Kühlers ist durch Schlift mit dem Destillationsrundkolben verbunden, das andere

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 37, 1471 (1913). — <sup>2)</sup> Vergl. auch diese Ztschrft. 50, 300 (1911). — <sup>3)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. 8, 327 (1916); durch Chem. Zentrbl. 89, I, 474 (1918). — <sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 91, 133 (1915).

Ende der Röhre ist senkrecht abwärts gebogen, trägt in diesem Teil eine pipettenförmige Erweiterung und reicht mit der Spitze durch einen 2fach durchbohrten Gummistopfen 2—3 cm über das in der Kugelvorlage befindliche Wasser. Die Vorlage ist noch zur Sicherheit mit einer Péligotröhre versehen und wird durch Einsetzen in ein von dem aus dem Kühler ausfließenden Wasser durchströmtes Kühlbecken vor zu starker Erwärmung geschützt. Das zweckmäßig vorbereitete Material wird mit Wasser und Salzsäure in den Destillationskolben gebracht, 2—3 g Hydrazinsulfat oder -chlorid, 1 g Kaliumbromid und 100 ccm Salzsäure D. 1,19 zugegeben. In die Vorlage gibt man 300 ccm Wasser und erwärmt nun zuerst langsam, dann zum lebhaften Sieden, bis nur noch 25—30 ccm im Destillationskolben zurückbleiben, was in einer  $\frac{1}{2}$  Stunde erreicht ist. Etwa 75 % der vorhandenen arsenigen Säure sind so in den ersten 10 ccm des Destillates enthalten, und bei dieser Arbeitsweise wird sich sicher, wenn nicht mehr als 0,3 g  $As_2O_3$  vorliegt, weder im Destillationsrückstand noch in der Péligotröhre Arsen befinden. In dem etwa 400 ccm betragenden Destillat kann das Arsen direkt mit Kaliumbromat und Methylorange als Indikator titriert werden. Die darin enthaltene Menge von 30 g Chlorwasserstoff genügt selbst bei einer Verdünnung auf 600 ccm, um richtige Resultate zu erhalten. Bei Gegenwart von mehr als 25 % HCl verläuft die Reaktion träge, bei weniger als 5 % Säure gelingt sie nicht. Der Kaliumbromatzusatz muss vorsichtig geschehen, damit kein Überschuss desselben in die Lösung gelangt. Ein solcher kann an der durch das freie Brom bewirkten Gelbfärbung erkannt werden. Ist doch ein solcher Überschuss zugefügt worden, so kann er mit einer eingestellten Hydrazinsulfatlösung oder, wenn das titrierte Destillat nicht noch zu einer gravimetrischen Arsenbestimmung weiter verarbeitet werden soll, mit einer  $As_2O_3$ -Lösung zurücktitriert werden.

In dem Destillationsrückstand können nun die darin verbleibenden Metalle, grösstenteils erst nach Zerstörung der Hydrazinsalze, direkt bestimmt werden. Zur Zerstörung des Hydrazins entfernt man zunächst die Salzsäure durch Eindampfen und gibt dann in die bedeckte Schale Salpetersäure. Wird diese von vornherein der abzdampfenden Flüssigkeit zugefügt, so können Verluste entstehen, weil die abdampfende Lösung ganz plötzlich unter starker Nitrosenentwicklung ins Schäumen gerät. Die durch Salpetersäure schon in der Kälte beginnende Zersetzung des Hydrazins wird auf dem Wasserbad vollendet. Dann wird zur Trockne verdampft und dies nach erneutem Zusatz von etwas Säure wiederholt.

Um Antimon in dem Destillationsrückstand zu bestimmen, braucht das Hydrazin, das hier nur vorteilhaft wirkt, nicht zerstört zu werden. Dies ist auch nicht ratsam, da sich beim Eindampfen sonst ganz bedeutende Mengen von Antimon verflüchtigen würden. Das letztere kann nach Vortmann und Metzl<sup>1)</sup> vorteilhaft bei dem richtigen Säure-

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. 44, 525 (1905).

gehalt als Antimonosulfid ausgefällt und bestimmt werden. Zum Trocknen des  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  benutzen Jannasch und Seidel einen ganz aus Glas gefertigten Apparat. An ein tiegelähnliches Glasstück ist unten eine Röhre angesetzt, die durch Schliff mit einer Gaseinleitungsrohre verbunden ist, auf dem Boden des Glastiegels wird der Asbest auf einer Platinscheibe festgesaugt, der ebenfalls eingeschliffene Glasdeckel trägt eine Röhre, die oben mit einer eingeschliffenen Gasableitungsrohre, verbunden mit einem Thermometer, verschlossen ist. Das Ganze steht in dem von Jannasch empfohlenen Ovalnickelofen.

Die vorher erwähnte Verflüchtigung des Antimons beim Abdampfen der salzsauren Lösung mit Hydrazinsalz in offener Schale lässt sich so weit treiben, dass bei wiederholtem Abdampfen mit Salzsäure bis zur Trockne fast das ganze Antimon weggeht, nur die letzten Reste entweichen langsamer. Viel schwerer gelingt es, das Antimonochlorid aus einem Destillationskolben unter gleichen Bedingungen überzutreiben. Beim Durchleiten eines kräftigen Luftstromes geht jedoch schon etwas, wenn auch nur wenig, in die Vorlage, lässt man aber den Luftstrom kräftig in ganz feinen Bläschen eintreten, so gelingt es nach vielfach wiederholten Destillationen, fast alles Antimon überzudestillieren, die letzten Reste werden aber auch hier hartnäckig festgehalten. — Bei Gegenwart von Quecksilber und nicht mehr als  $0,3g \text{As}_2\text{O}_3$  gelingt die Trennung in  $\frac{3}{4}$  bis  $\frac{5}{4}$  Stdn. Ist mehr arsenige Säure zugegen, so muss die Destillation wiederholt werden. Das Quecksilber wird in der mit Wasser stark verdünnten kalten Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und als Sulfid zur Wägung gebracht. — Die Trennung von Kupfer, Kadmium und Blei gelingt gut, die 3 Metalle werden nach Zerstörung des Hydrazins nach einer der bekannten Methoden bestimmt. Bemerkenswert ist, dass die Arsenbleilösung bei der Destillation bis zuletzt vollständig klar bleibt und nicht die geringste Ausscheidung von Bleisulfat erfolgt. — Die Trennung von Silber wird durch das in der Lösung suspendierte Chlorsilber sehr erschwert, die Flüssigkeit stösst bedeutend, und nur unter Verwendung einiger Platinschnitzel kann die Destillation sicher zu Ende geführt werden. Das zurückbleibende Halogensilber kann durch Glühen im Wasserstoffstrom in Metall übergeführt werden, oder man bestimmt das Silber nach einer von den Verf. genau beschriebenen Methode durch Reduktion und Fällung mit Hydrazinsalz in natronalkalischer Lösung. Liegen nur die beiden Stoffe vor, so kann diese Hydrazinmethode auch direkt unter Vermeidung des Destillationsverfahrens angewandt werden. — Gold wird durch Hydrazin schon in dem Destillationskolben ausgefällt bis auf eine geringe Menge, die sich beim Eindampfen des Goldfiltrates und Aufnehmen mit Lauge als bläulicher schwammiger Niederschlag ausscheidet. — Zur Trennung von Wismut wird mit Hydrazinchlorid destilliert und im Destillationsrückstand das Hydrazin durch Eindampfen mit Salpetersäure zerstört. In der salpetersauren Lösung kann das Wismut dann nach Jannasch

mit Ammoniak und Wasserstoffperoxyd ausgefällt werden, wobei die hier vorhandene grössere Menge von Ammoniumnitrat als Aussalzungsmittel fördernd wirkt. — Die Trennung vom Zinn gelingt ebenfalls gut. Das Metall kann in dem Destillationskolben direkt mit möglichst wenig Salzsäure und einigen Tropfen konz. Salpetersäure gelöst und daraufhin die Destillation ausgeführt werden. Der Rückstand lässt sich ohne Zinnverlust eindampfen, was auf Doppelsalzbildung oder darauf zurückzuführen ist, dass das überschüssige Hydrazin eine Oxydation des nichtflüchtigen Stannochlorids beim Abdampfen der zinnhaltigen Lösung verhindert. Um das Zinn darin zu bestimmen, wird noch 2 mal nach Zusatz von etwas Wasser zur Trockne verdampft, dann das Hydrazin mit etwa 20 *ccm* konz. Salpetersäure, zuletzt unter Erwärmen zerstört und ohne vollständig zur Trockne zu verdampfen, um das feste Anhaften des Zinnniederschlags an die Schalenwand zu verhindern, mit etwa 300 *ccm* Wasser verdünnt. Nach Zugabe einer reichlichen Menge Ammoniumnitrat macht man mit Ammoniak gerade alkalisch, kocht kurze Zeit und filtriert den Niederschlag nach dem Erkalten und Absetzen ab. Überschüssiges Ammoniak scheint den Niederschlag schleimig zu machen.

Die Abdestillation des Arsenochlorids bei Gegenwart von Phosphor-, Vanadin- und Molybdänsäure geht gut von statten, und diese Säuren lassen sich nach der Zerstörung des Hydrazins auf bekannte Weise bestimmen, dagegen erfordert die Destillation bei Anwesenheit von Wolframsäure eine 2—3 malige Wiederholung, wenn mehr als 0,3 *g*  $\text{As}_2\text{O}_3$  zugegen ist.

Von Mineralien, wie Fahlerz, Mixpickel, Mimetit und Proustit, werden 0,5 *g* mit Salpetersäure unter Zusatz von etwas Salzsäure aufgeschlossen, die Salpetersäure durch Abdampfen verjagt, mit Salzsäure aufgenommen und destilliert.

Bei der Verwendung von konz. Salzsäure D. 1,19 geht die Hauptmenge des Arsens schneller über und die Gesamtdauer der Destillation ist auch etwas kürzer als bei der Verwendung von verd. Säure D. 1,125. Bei ersterer ist aber infolge der zuerst übergehenden grossen Menge von Salzsäuregas eine Vorlage von viel Wasser und Kühlung desselben nötig, und, wenn mehr als 0,3 *g*  $\text{As}_2\text{O}_3$  abdestilliert werden sollen, zur vollständigen Absorption des Arsenochlorids noch eine Péligrétröhre, wobei sich auch oft noch eine zweite Destillation als notwendig erweist.

Zur Arsenbestimmung in Erzen kocht M. Guedras<sup>1)</sup> 1 *g* des feinstgepulverten Erzes in einem 300 *ccm* fassenden Kolben mit 5 *g* Stannochlorid und 150 *ccm* Salzsäure und destilliert. Das Destillat wird in einer graduierten Vorlage von 100 *ccm* Inhalt, die 50 *ccm* Wasser enthält, aufgefangen und die Destillation abgestellt, sobald 40 *ccm* über-

<sup>1)</sup> Rev. gén. de Chim. pure et appl. **11**, 251 (1908); durch Chem. Zentrbl. **79**, II, 444 (1908).

gegangen sind. Das Arsenochlorid wird in bikarbonatalkalischer Lösung mit Jod titriert. Nach diesem Verfahren werden selbst die härtesten Erze in einigen Minuten zersetzt.

Die Analyse von Schwefelarsen, Auripigment gründet Caffin<sup>1)</sup> auf die Methode von Pierce zur Bestimmung von Arsen in seinen Mineralien. Man schmelzt die Probe mit einem Gemisch von Soda und Salpeter, löst auf und bestimmt den Schwefel als Baryumsulfat und das Arsen indirekt durch Titration mit Rhodanammonium. Zur Ausführung werden 1 g Substanz mit 12 g eines Gemisches aus gleichen Teilen Natriumkarbonat und Kaliumnitrat gemischt und über einer 3 cm hohen Bunsenflamme zum Schmelzen gebracht. Nach beendigter Reaktion weicht man die Schmelze mit heissem Wasser auf, kocht, filtriert in einen 500 ccm-Messkolben, wäscht aus und füllt nach dem Erkalten zur Marke auf. 150 ccm davon säuert man mit Salzsäure an, kocht, um das Kohlendioxyd und die Nitrosen zu vertreiben, und fällt die Schwefelsäure mit Baryumchlorid. Um das Arsen zu bestimmen, werden 50 ccm der Lösung auf 200 ccm verdünnt, dazu setzt man Salpetersäure im Überschuss, kocht wie vorher und macht nach dem Erkalten unter Verwendung von Lackmus ammoniakalisch, säuert mit Salpetersäure wieder ganz schwach an, fügt etwas Methylorange zu, neutralisiert genau mit n-NaOH, gibt noch 1 ccm davon zu und dann tropfenweise neutrale Silbernitratlösung bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach halbstündigem Stehen bei Lichtabschluss und mittlerer Temperatur filtriert man, wäscht mit kaltem Wasser aus, löst den Niederschlag mit  $\frac{1}{10}$ -chlorfreier Salpetersäure in einem Erlenmeyer und titriert das dem Arsen entsprechende Silber mit Ferrisulfat und Rhodanammonium. Die Aufschlusseschmelze muss langsam angeheizt werden, um eine explosionsartige Reaktion zu verhüten.

Den Nachweis und die Bestimmung kleiner Arsenmengen gründet C. E. Carlson<sup>2)</sup> darauf, dass das kolloidal ausgeschiedene Schwefelarsen in Äther und Chloroform löslich ist und sich nach kurzer Zeit, namentlich auf Zusatz von Alkohol, in Flocken wieder ausscheidet. Für die quantitative Bestimmung wird das mit Chloroformäther extrahierte Arsensulfür in Arsensäure übergeführt, die letztere mit Schwefeldioxyd reduziert und mit Jod titriert. Quecksilber, Blei und Kupfer lassen sich auf ähnliche Weise bestimmen.

Über die Silberarsenatreaktion haben L. J. Curtman und P. Daschavsky<sup>3)</sup> Studien angestellt. Danach lassen sich im Gang einer Analyse 0,5 mg Arsen mit Sicherheit feststellen, bei reinen Arsenlösungen steigt die Empfindlichkeit auf 0,02 mg. Ammoniumnitrat hat auf die Auffindung von 0,2 mg keinen Einfluss.

<sup>1)</sup> Collegium 1909, 225; durch Chem. Zentrbl. 80, II, 749 (1909). —  
<sup>2)</sup> Ztschrift. f. physiolog. Chem. 68, 243; durch Chem. Zentrbl. 81, II, 1503 (1910). — <sup>3)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 38, 1280 (1916).

Über die Bildung von Realgar ( $\text{As}_2\text{S}_2$ ) bei der Trennung von Arsen und Zinn machen H. Caron und D. Raquet<sup>1)</sup> Mitteilung. Umgeht man bei der Analyse eines Gemisches von Arsen- und Stannoverbindungen die Lösung des Sulfidniederschlages in Ammoniumsulfid und die Wiederfällung, indem man den Schwefelwasserstoffniederschlag direkt mit heisser Salzsäure behandelt, so löst sich wohl das Stannosulfid zu Stannochlorid, dieses verwandelt aber dabei das Arsensulfid in den in Ammoniak unlöslichen Realgar:  $\text{As}_2\text{S}_3 + 2\text{HCl} + \text{SnCl}_2 = \text{As}_2\text{S}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{SnCl}_4$ . Will man dann in dem in Salzsäure unlöslichen Rückstand Arsen- und Goldsulfid durch Ammoniak trennen, so lässt sich dies natürlich nicht durchführen. Man muss vielmehr in diesem Falle den in heisser Salzsäure unlöslichen Teil des Sulfidniederschlages nach dem Auswaschen mit heisser konz. Salpetersäure oxydieren. Hierdurch geht das Arsen als Arsensäure in Lösung und kann darin durch Erwärmen mit Molybdänreagens festgestellt werden. Antimonochlorid bewirkt nicht dieselbe Umwandlung des Arsensulfids, dagegen unterphosphorigsaure Salze. Diese Reduktion mittels Stannochlorids kann zu einer bequemen Darstellung von Realgar verwertet werden.

Bei der Trennung der Sulfide von Zinn, Antimon und Arsen tritt nach der Auflösung der beiden ersteren in starker Salzsäure und Wiederfällung aus salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff ein bisher wenig beachteter brauner Niederschlag auf, der, wenn eine Verwechselung mit Kupfer- oder Merkurisulfid ausgeschlossen ist, charakteristisch für das Vorhandensein der beiden Stoffe nebeneinander ist. J. M. Welch und H. C. P. Weber<sup>2)</sup> haben festgestellt, dass in einer salzsauren Antimon- und Stannilösung, die etwa 14% konz. Salzsäure enthält, die Bildung des braunen, auf Zinn weisenden Niederschlages erfolgt, wenn das Verhältnis von Antimon zu Zinn innerhalb 1:12 und 12:1 liegt. Das Antimonosulfid fällt dabei teilweise vor dem braunen Niederschlag, der ein Stannithioantimonit sein dürfte, und zeigt somit das Antimon an.

Der Nachweis von Zinn kann in diesem Niederschlag geführt werden, wenn er nach Pertusi und Gastaldi<sup>3)</sup> in wenig Wasser aufgeschwemmt und mit Magnesiumpulver geschüttelt wird. Dabei wird das Stannisulfid zu Metall reduziert, welches nach der Reduktion in verd. Salzsäure gelöst wird. Die Lösung filtriert man in Merkurichloridlösung, worin die Anwesenheit von Stannochlorid durch Bildung des weissen Merkurochlorids nachgewiesen wird. Antimon stört dabei nicht.

Ammoniumpolysulfid, das 5% Natronlauge enthält, löst weder Kupfer- noch Quecksilbersulfid auf, wie sich das aus der Mitteilung diesbezüglicher Versuche von Welch und Weber ergibt. Bei der damit bewirkten Trennung der Kupfergruppe von der Zinngruppe wird letztere

<sup>1)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 18, 432 (1913); durch Chem. Zentrbl. 85, I, 494 (1914). — <sup>2)</sup> Chem. News 114, 53 (1916). — <sup>3)</sup> Rend. Soc. Chim. Ital. 1914, IV, 83; durch Chem. News 114, 54 (1916).

rasch und vollständig gelöst, während die Sulfide der ersteren quantitativ in gut filtrierbarer Form zurückbleiben. Dagegen ist bei der Verwendung von natronfreiem Ammoniumsulfid selbst nach stundenlanger Behandlung die Trennung unvollständig und Kupfer geht in beträchtlichem Maße in Lösung.

Zu einer weiteren Trennung der Sulfide der Zinngruppe werden dieselben mit 10 *ccm* konz. Salzsäure kurze Zeit auf dem Wasserbad behandelt. Das zurückbleibende Arsensulfid wird abfiltriert und das Arsen darin in bekannter Weise nachgewiesen. Das antimon- und zinnhaltige Filtrat wird auf 70 *ccm* verdünnt und warm mit Schwefelwasserstoff gefällt. Zuerst scheidet sich das rote Schwefelantimon aus, bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff und während des Abkühlens bildet sich dann der für Zinn und Antimon charakteristische braune Niederschlag, aus dessen Farbe man schon bei einiger Übung die ungefähre Menge von Zinn und Antimon schätzen kann. Sobald die Bildung des braunen Niederschlags erfolgt, wird das Einleiten von Schwefelwasserstoff unterbrochen, die Lösung erhitzt, um den Schwefelwasserstoff auszutreiben, und der ausgeschiedene Niederschlag durch vorsichtigen Zusatz von 3%igem Wasserstoffperoxyd wieder in Lösung gebracht. Dies kann auch durch Zusatz von Brom erfolgen oder durch Eindampfen der ganzen Flüssigkeit samt dem Niederschlag. Auf jeden Fall wird die antimon- und zinnhaltige salzsaure Lösung mit 10 *g* Oxalsäure versetzt und etwaiges Antimon mit Schwefelwasserstoff jetzt als reines Antimonosulfid ausgefällt, bezw. festgestellt. Das zinnhaltige Filtrat von diesem Niederschlag wird mit 1—2 *g* reinem, granuliertem Blei 2—3 Min. gekocht, wobei das Stannichlorid zu Stannoehlorid reduziert wird. Man kühlt unter fließendem Wasser rasch ab und filtriert von dem sich hierbei ausscheidenden Bleichlorid, das Anlass zu Verwechslung bieten kann, zum Nachweis des Zinns in Merkurichloridlösung. 0,5 *mg* Zinn lassen sich auf diese Weise noch gut ermitteln.

In Bezug auf die Trennung der Kupfer- von der Zinngruppe, unter besonderer Berücksichtigung von Arsen, bemerkt M. C. Sneed<sup>1)</sup>, dass das vorher erwähnte natronhaltige Ammoniumsulfid nicht besonders geeignet sei, da sich darin auch Merkurisulfid lösen soll. Sneed benutzt deshalb zur Trennung der Sulfide ein Reagens, das durch Sättigen von 12%iger Natronlauge mit Schwefelwasserstoff und Zugabe von 400 *ccm* 40%iger Natronlauge zu je 1 *l* dieser Lösung gewonnen wird. Hierin lösen sich Merkurisulfid, sowie die Sulfide von Zinn, Antimon und Arsen vollständig auf und die übrigen Sulfide bleiben in gut filtrierbarer Form zurück. Die Sulfosalzlösung wird mit Schwefel gekocht, um ein Mitfallen von Antimonosulfid bei der jetzt bewirkten Abscheidung des Quecksilbers mit einer genügenden Menge Ammoniumkarbonat zu verhindern. In

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 40, 187 (1918); durch Chem. Zentrbl. 89, I, 772 (1918).

dem Niederschlag wird das Quecksilber nach dem Lösen in Cl-haltiger Salzsäure und Vertreibung des Chlors mit Stannochlorid nachgewiesen.

Das Filtrat wird mit verd. Salzsäure zersetzt, der Niederschlag mit konz. Salzsäure ausgezogen, das hierbei Unlösliche mit Ammoniak behandelt, die Lösung abgedampft, mit konz. Salpetersäure oxydiert und das Arsen mit Ammoniummolybdat nachgewiesen. In 50 *ccm* einer Lösung von 1 : 225 000 gelingt so noch der Nachweis des letzteren.

Hartmann.

### III. Chemische Analyse organischer Körper.

#### 2. Qualitative und quantitative Analyse.

**Literatur.** Das seit langem bekannte und bewährte Buch »Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette« von D. Holde<sup>1)</sup> ist noch im letzten Kriegsjahre in fünfter, unter Mitwirkung von H. Meyerheim bearbeiteter Auflage erschienen. Die neue Auflage hat alle guten Eigenschaften der früheren und bringt besonders dadurch viel Neues, dass es möglich war, einen grossen Teil der im Kriege gemachten Erfahrungen aufzunehmen, insbesondere ist auch die Untersuchung der Ersatzstoffe und die Prüfung auf mit Hilfe solcher bewirkte Verfälschungen eingehend behandelt. Jeder, der mit der praktischen Untersuchung von Fetten und Ölen zu tun hat, wird auch weiterhin gerne zum »Holde« greifen und wohl fast immer die gewünschte Auskunft finden.

In zweiter Auflage erschienen ist ein kleines Buch von L. Schmitz »Die flüssigen Brennstoffe«<sup>2)</sup>, in dem zunächst die Technologie der einzelnen flüssigen Brennstoffe in grossen Zügen auf etwa 100 Seiten behandelt wird. Die Darstellung ist klar und wird durch zahlreiche Tabellen über die Eigenschaften der einzelnen Sorten unterstützt. Im zweiten Teil wird auf etwa 50 Seiten die Untersuchung der verschiedenen Brennstoffe behandelt.

Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie ist von Carl G. Schwalbe und Rudolf Sieber<sup>3)</sup> im Zusammenhang dargestellt worden, um so den Fabriken ein Buch zu geben, in dem sie alle für ihre Betriebe wichtigen Analysenvorschriften finden. Bei der Erfahrung der Herausgeber und ihren engen Beziehungen zum praktischen Fabrikbetrieb ist zu erwarten, dass der erstrebte Zweck vollkommen erreicht wird, daneben wird das Buch auch solchen Fachgenossen willkommen sein, die nur gelegentlich derartige Untersuchungen auszuführen haben und sich noch über die in Betracht kommenden Methoden unterrichten wollen.

<sup>1)</sup> Verlag von J. Springer, Berlin 1918. — <sup>2)</sup> Ebenda 1918. — <sup>3)</sup> Ebenda 1918.