

## Bestimmung von Arsen und Germanium nach ihrer Abtrennung durch Verteilen

Von Prof. Dr. WERNER FISCHER und Dr. WILHELM HARRE,

mit Beiträgen von Dipl.-Chem. WERNER FREESE und Dipl.-Chem. KARL-GERHARD HACKSTEIN,  
Institut für Anorganische Chemie der T.H. Hannover<sup>1)</sup>

Arsen(III) und Germanium(IV) lassen sich aus stark salzsaurer wäßriger Lösung weitgehend durch Tetrachlorkohlenstoff und ähnliche Lösungsmittel extrahieren. Fast alle anderen Elemente sowie auch Arsen(V) gehen dabei nur in Spuren in die  $\text{CCl}_4$ -Phase über, so daß dieses Verfahren einen bequemen Weg zur Isolierung von As und Ge darbietet, der auch bei extremen Mengenverhältnissen noch sehr wirkungsvoll ist.

### I. Grundlagen

Nach Röhre<sup>2)</sup> läßt sich Arsen(III) aus stark salzsaurer wäßriger Lösung durch ein gleiches Volumen Tetrachlorkohlenstoff bis zu rund 80% als  $\text{AsCl}_3$  extrahieren, während die Verteilung von Antimon(III) und Zinn(IV) unter gleichen Bedingungen zugunsten der wäßrigen Phase erfolgen soll. Doch wurde diese beiläufige Feststellung bisher nicht weiter verfolgt und es wurde noch nicht geprüft, wie weit auf dieser Grundlage eine Isolierung des Arsens vorgenommen werden kann. Nach einer qualitativen Angabe von Vanossi<sup>3)</sup>, dem wir eine Fülle von neuen Beobachtungen zur qualitativen Analyse der Schwermetalle verdanken, läßt sich unter ähnlichen Umständen Germanium (nebst  $\text{OsO}_4$ ) mittels Chloroform extrahieren und so von Ruthenium trennen. Newcombe u. a.<sup>4)</sup> verwandten die Verteilung von  $\text{GeCl}_4$  zwischen Salzsäure und Tetrachlorkohlenstoff zur Konzentrierung des Germaniums; sie nutzten aber die möglichen Trennwirkungen dieser Operation nicht aus, sondern schalteten zur Abtrennung von anderen Metallen die übliche Destillation aus salzsaurer Lösung vor der Extraktion ein.

Wir haben die Verteilung einer größeren Anzahl von Elementen zwischen wäßriger Salzsäure variabler Konzentration und verschiedenen organischen Lösungsmitteln quantitativ untersucht<sup>5)</sup>. Die Ergebnisse der Verteilung einiger hier vornehmlich interessierender Elemente zwischen Salzsäure und Tetrachlorkohlenstoff gibt Bild 1<sup>6)</sup> wieder. Es ist die prozentige Verteilung P als Funktion der HCl-Konzentration der wäßrigen Lösung dargestellt. Unter prozentiger Verteilung verstehen wir den prozentigen Anteil der angewandten Gesamtmenge eines Elementes, der sich nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes in der  $\text{CCl}_4$ -Phase befindet, vorausgesetzt daß die Volumina der beiden Phasen nach Gleichgewichtseinstellung gleich groß sind. Wegen der großen Unterschiede,

die P für die zu vergleichenden Elemente aufweist, wurde in Bild 1 für diese Größe der logarithmische Maßstab gewählt. Neben dem Maßstab für die P-Werte sind die korrespondierenden Werte des Verteilungskoeffizienten  $\alpha$  aufgetragen<sup>6)</sup>.

Die Versuche wurden bei 15–20 °C ausgeführt. — Die Volumenänderungen infolge gegenseitiger Löslichkeit der beiden Phasen ineinander sind vernachlässigbar klein. — HCl wird aus der wäßrigen Lösung durch  $\text{CCl}_4$  nur in geringem Maße extrahiert. Im Gleichgewicht mit 12,4 n wäßriger Salzsäure ist die HCl-Konzentration der  $\text{CCl}_4$ -Phase nur 0,047 n = 0,11 Gew.-% ( $P = 0,38\%$ ); mit fallender HCl-Konzentration der wäßrigen Phase sinken die P-Werte für HCl überdies noch stark ab. — Aus analytisch-chemischen Gründen sind sehr kleine Werte für P allgemein mit einem relativ großen Fehler behaftet. Bei  $P = 0,001$  beträgt für die im Bild 1 eingetragenen Elemente der Fehler etwa  $\pm 30\%$ ; die Kurve für Zinn(IV) ist deshalb gestrichelt gezeichnet. — In Ergänzung der Angabe von Röhre stellten wir fest, daß Arsen(III) auch durch Chloroform und Benzol nicht als Chlorosäure, sondern in Form von  $\text{AsCl}_3$  und daß Germanium durch Tetrachlorkohlenstoff analog als  $\text{GeCl}_4$  extrahiert wird.

Nach Abschluß unserer Versuche erfuhren wir durch freundliche Privatmitteilung von E. B. Sandell, Minneapolis, daß Wm. Schneider in seinem Laboratorium ebenfalls die Verteilung von  $\text{GeCl}_4$  zwischen Salzsäure und  $\text{CCl}_4$  untersucht hat; seine und unsere Ergebnisse gehen gut zusammen.

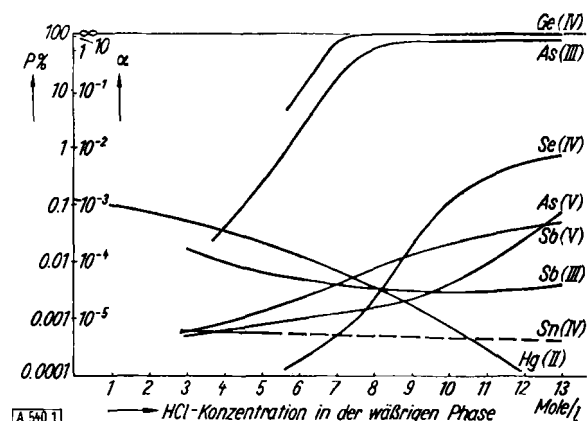


Bild 1  
Prozentige Verteilung P bzw. Verteilungskoeffizienten  $\alpha$  für die Verteilung verschiedener Elemente zwischen wäßriger Salzsäure und Tetrachlorkohlenstoff bei 15–20°

<sup>6)</sup> P ist mit dem Verteilungskoeffizienten  $\alpha = \frac{\text{Konzentration in der organischen Phase}}{\text{Konzentration in der wäßrigen Phase}}$  durch die Beziehung verknüpft:  $\alpha = \frac{P}{100-P}$  bzw.  $P = \frac{100\alpha}{1+\alpha}$

<sup>1)</sup> 10. Mitteilung über die Trennung anorganischer Stoffgemische durch Verteilen. 8. Mitteilung: R. Bock, H. Kusche u. E. Bock, Z. analyt. Chem. 138, 167 [1953]. Als 9. Mitteilung dieser Reihe zählen wir die Abhandlung: W. Fischer u. O. Jüermann, Chem.-Ing.-Technik 23, 298 [1951].

Nach einem Teil der Dissert. W. Harre, T. H. Hannover, 1952.

<sup>2)</sup> K. Röhre, Z. analyt. Chem. 65, 109 [1924/25].

<sup>3)</sup> R. Vanossi, Anal. Assoc. Quim. Argentina 32, 164 [1944] u. spätere Arbeiten.

<sup>4)</sup> H. Newcombe, W. A. E. McBryde, J. Bartlett u. F. E. Beamish, Analyt. Chem. 23, 1023 [1951].

<sup>5)</sup> W. Harre, Dipl.-Arb. T. H. Hannover, 1949. Ausführliche Wiedergabe der Resultate soll an anderer Stelle geschehen.

Die Verteilungskurven für Arsen(III) und Germanium (s. Bild 1) steigen zunächst steil mit der HCl-Konzentration an und münden oberhalb etwa 8–9 n HCl in fast horizontale Äste (As<sup>III</sup>: P = 73% bei 9,5 n, P = 77% bei 12–13 n HCl. Ge: P = 98% bei 8 n, P = 99,5% bei 10,5 n HCl). Demgegenüber sind die P-Werte für As<sup>V</sup>, Sb<sup>III</sup>, Sb<sup>V</sup> und Sn<sup>IV</sup> durchweg sehr klein, bei 8–9 n HCl liegen sie für diese und fast alle anderen Elemente<sup>7)</sup> um 3–5 Zehnerpotenzen tiefer als für As<sup>III</sup> und Ge. Bei dieser HCl-Konzentration muß also eine wirksame Trennung<sup>8)</sup> möglich sein. Besonders bemerkenswert ist der große Unterschied im Verhalten der beiden Wertigkeitsstufen des Arsens. Sehen wir von Osmium(VIII) und den wenigen nicht geprüften seltenen Elementen ab, so ergibt sich die Möglichkeit, in praktisch allen Fällen sowohl das Germanium als auch das Arsen zu isolieren. Zur Lösung der ersten Aufgabe ist es nur erforderlich, das Arsen – z. B. durch KClO<sub>3</sub> – zur 5wertigen Stufe zu oxydieren; dann läßt sich das Germanium allein extrahieren. Bei der zweiten Aufgabe ist die Extraktion zweimal durchzuführen, nachdem das Arsen das eine Mal in den 5wertigen, das andere Mal in den 3wertigen Zustand gebracht worden ist. Kommt es nur auf die Bestimmung des Arsens an, so kann man aber auch As<sup>III</sup> mit etwa anwesendem Ge gemeinsam extrahieren und dann das Arsen oxydimetrisch bestimmen.

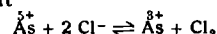
Da sich Ge und As bei kleinen HCl-Konzentrationen weitgehend zugunsten der wäßrigen Phase verteilen, kann man die beiden Elemente aus ihrer Lösung in Tetrachlorkohlenstoff mit verd. Salzsäure, Wasser oder auch wäßrigen Alkali-Lösungen wieder entfernen. In der wäßrigen Lösung kann dann ihre Bestimmung vorgenommen werden. Bei dieser Rück-Extraktion genügen kleine Mengen der wäßrigen Phase, so daß zugleich eine Konzentrierung der beiden Elemente erzielt wird, was bei der Bestimmung von Spuren wertvoll ist.

Nach Röhre<sup>9)</sup> wird die Verteilung von Arsen(III) durch Zusätze von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub> usw. zugunsten der CCl<sub>4</sub>-Phase verschoben. Bei der unten angegebenen Arbeitsvorschrift haben wir von diesem Einfluß der Schwefelsäure Gebrauch gemacht, weil ihre Anwesenheit auch aus anderen Gründen erwünscht ist. Bei Verwendung einer wäßrigen Phase, die durch Mischen von 30 ml Wasser, 20 ml konz. Schwefelsäure und 70 ml konz. Salzsäure (d = 1,19) erhalten wird, erhöht sich nach unseren Versuchen die prozentige Verteilung von As<sup>III</sup> auf 88%, während diejenige von Sb<sup>III</sup> nur unwesentlich auf 0,0042% steigt.

Gewisse andere organische Lösungsmittel, z. B. Benzin, Trichloräthylen, Nitrobenzol, wirken ähnlich wie Tetrachlorkohlenstoff; mit einigen, z. B. Chloroform und Benzol, erreicht man für Ge und As<sup>III</sup> eine noch günstigere Verteilung als mit CCl<sub>4</sub>. Aber von diesen Lösungsmitteln wird die Extraktion einiger dem Arsen verwandter Elemente, insbes. Sb<sup>III</sup>, relativ noch stärker begünstigt, so daß wir für unsere Zwecke dem Tetrachlorkohlenstoff den Vorzug gegeben haben. In gewissen Fällen können aber auch diese anderen Lösungsmittel vorteilhaft angewendet werden; so kann man z. B. konz. Salzsäure von Arsen-Spuren befreien<sup>9)</sup>, indem man nach Reduktion durch einen geringen KJ-Zusatz das As<sup>III</sup> mit Benzol extrahiert; seine prozentige Verteilung beträgt dabei über 90%.

Die Abtrennung von As und Ge durch Verteilen hat gegenüber dem üblichen Destillationsverfahren verschiedene Vorzüge: Die Destillation fordert während

ihrer relativ langen Dauer laufende Beaufsichtigung und liefert große Volumina stark salzsaurer Destillate, was vornehmlich bei Bestimmung kleiner Mengen die Leistungsfähigkeit des Verfahrens begrenzt und auch die Titration des Arsens mit Jodlösung verbietet. Die Extraktion hingegen liefert mit einigen, nur wenig Arbeitszeit erfordernden Operationen eine schwach saure Endlösung von geringem Volumen. — Durch wiederholtes Ausschütteln mit CCl<sub>4</sub> und Waschen der CCl<sub>4</sub>-Lösung mit starker Salzsäure läßt sich auch bei extremen Mengenverhältnissen, bei denen eine Trennung durch Destillation gar nicht mehr möglich ist, eine gute Trennschärfe erzielen (vgl. die Beispiele im Abschnitt V). — Bei der Destillation von GeCl<sub>4</sub> bereitet es große Schwierigkeiten, die Dämpfe quantitativ zu kondensieren<sup>10)</sup>. — Die Ge-As-Trennung durch Destillation muß aus folgendem Grund meist wiederholt werden: Im Gleichgewicht



liegt bei der erforderlichen HCl-Konzentration schon in merklichem Umfang As<sup>3+</sup> vor und bei der Destillationstemperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit von As<sup>3+</sup> mit Cl<sup>-</sup> genügend groß, so daß selbst bei der Destillation im Chlorstrom erhebliche Anteile des Arsens (bis zu 10%) reduziert werden und dann mit übergehen<sup>11)</sup>. Unter den Bedingungen der Extraktion hingegen, die bei Raumtemperatur vorgenommen wird, reagieren — wie wir feststellten — Arsen(V) und Salzsäure erst nach Stunden in ganz geringem Umfang, so daß man die Anwendung von Chlor nicht benötigt, wenn die Ausgangslösung nur 5wertiges Arsen enthält und die Extraktion sogleich durchgeführt wird. Es gelingt bei Raumtemperatur sogar, in 9 n Salzsäure 3wertiges Arsen durch KClO<sub>3</sub> vollständig zur 5wertigen Stufe zu oxydieren; das beruht z. T. sicher auf dem hohen positiven Oxydationspotential der freien Chlor-säure, hängt aber wohl auch damit zusammen, daß die Löslichkeit des Chlors in der Salzsäure unter diesen Bedingungen viel größer ist als bei der höheren Temperatur, die für die Destillation erforderlich ist.

## II. Technik des Ausschüttelns; Fehlerquellen

Die Stofftrennung durch Verteilen weist allgemein einige grundsätzliche Vorteile auch gegenüber der Trennung durch Fällung auf, z. B.: Fehler durch Adsorption, Okklusion, Mischkristallbildung können bei dem ersten Verfahren nicht auftreten; die oft sehr lästige Filtration fällt fort; durch Wiederholung des Verteilungsvorganges kann man die Trennschärfe fast beliebig steigern; die getrennten Produkte fallen in Lösung an, was für ihre weitere Verarbeitung bequem ist. Trotz dieser offensichtlichen Vorzüge ist die Anwendung der Verteilungstrennung im analytischen Bereich bisher fast nur auf die Bestimmung von Spuren beschränkt geblieben. Das dürfte darauf zurückzuführen sein, daß sich beim Arbeiten mit Scheidetrichtern kleine Verluste, die wohl bei Spurenbestimmungen, nicht aber bei der Ermittlung von Hauptbestandteilen tragbar sind, nur vermeiden lassen, wenn man einige Vorsichtsmaßregeln ergreift:

Beim Schütteln des Scheidetrichters zur Einstellung des Gleichgewichtes entsteht meist ein gewisser Überdruck, der bewirkt, daß beim Öffnen des Stopfens kleine Flüssigkeitströpfchen zerstäubt

<sup>7)</sup> Bei 9 n HCl betragen die P-Werte für Se<sup>IV</sup> 2·10<sup>-3</sup>, Te<sup>IV</sup> < 5·10<sup>-3</sup>, Hg<sup>II</sup> ~ 2·10<sup>-3</sup>, Bor < 2·10<sup>-3</sup>. Auch die Metalle Na, K, Mg, Ca, Ba, Al, Ti, V<sup>IV</sup>, Cr<sup>III</sup>, Mo<sup>VI</sup>, Mn<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup>, Co, Ni, Cu<sup>II</sup>, Ag, Zn, Cd, Ga, In, Tl<sup>III</sup>, Pb<sup>II</sup>, Bi<sup>III</sup> liegen sich nach dem Extrahieren ihrer 9 n salzsaurer Lösung (meist 10 g Metall je l) in 100 ml der CCl<sub>4</sub>-Phase nicht in wägbare Menge nachweisen. Das Gleiche gilt für Lösungen von je 3 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzw. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> im 1 n HCl und eine Mischung von SiCl<sub>4</sub> und 9 n HCl; aus einer Lösung von SiCl<sub>4</sub> in CCl<sub>4</sub> wird das Si durch Schütteln mit 9 n HCl zwar nur langsam, aber vollständig entzogen. OsO<sub>4</sub> begleitet nach Vanossi<sup>12)</sup> das GeCl<sub>4</sub>.

<sup>8)</sup> W. Fischer u. W. Harre, D.B.-Pat. Nr. 855 702 vom 5. 4. 1951; Verfahren zur Gewinnung von reinen Germanium-Verbindungen.

<sup>9)</sup> Dies wurde auf Grund eines Vorschlages von von Bruchhausen, Braunschweig, geprüft.

<sup>10)</sup> H. Lundin, Z. analyt. Chem. 98, 209 [1934]. W. C. Aitkenhead u. A. R. Middleton, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 10, 633 [1938]. W. Fischer u. H. Keim, Z. analyt. Chem. 128, 443 [1948].

<sup>11)</sup> Nach frdl. Privatmitteilung von G. Bräuer, Freiburg i. B. Vgl. W. Russ, Dissert. Frankfurt a. M. 1928. — Nach C. L. Luke u. M. E. Campbell, Analytic. Chem. 25, 1589 [1953] fehlen nach der Destillation einer Ge-As<sup>V</sup>-Mischung aus HNO<sub>3</sub>-haltiger Salzsäure im Rückstand 5% des Arsens.

werden und verloren gehen. Das kann man in folgender Weise vermeiden: Nach dem Absitzen der Phasen öffnet man zunächst den Hahn, aber noch nicht den Stopfen; dabei fließt nur ein kleiner Teil der  $\text{CCl}_4$ -Lösung aus. Man schließt den Hahn wieder und nimmt dann erst den Stopfen ab, achtet darauf, daß an seiner Unterseite haftende Tropfen nicht verloren gehen, und läßt nunmehr erst den Rest des Tetrachlorkohlenstoffes ab.

Nur bei Scheidetrichtern mit tadellos eingeschliffenen Hähnen und Stopfen genügt es, sie vor Zugabe der Analysenlösung mit  $\text{CCl}_4$  zu schmieren. Andernfalls müssen sie schwach gefettet werden. Dann ist es aber erforderlich, die Scheidetrichter häufig mit warmer Chrom-Schwefelsäure zu entfetten, da sonst leicht nach dem Schütteln ein Tropfen der wäßrigen Lösung über dem Hahnköpfchen haftet. Bei Verwendung gefetteter Schläufe muß der Tetrachlorkohlenstoff nach mehrfacher Benutzung gelegentlich durch Destillation gereinigt werden, während er sonst nach dem Waschen mit Wasser ohne weitere Reinigung immer wieder verwendet werden kann.

Beim Ablassen der schweren Phase läßt es sich nicht umgehen, daß wenige Tropfen derselben im Scheidetrichter und im Hahnköpfchen verbleiben. Man arbeitet deshalb mit Scheidetrichtern<sup>12)</sup>, die ein möglichst kurzes, unten schräg abgeschliffenes Ablaufrohr besitzen. Aber auch dann muß im allgemeinen die geringe, im Scheidetrichter verbleibende Menge der schweren Phase durch ein-, evtl. zweimaliges Ausspülen mit ein wenig des schweren Lösungsmittels verdrängt werden.

Schüttelt man bei diesem Ausspülen kräftig durch, so erfährt man auch zugleich die kleinen Tröpfchen der schweren Phase, die noch in der leichten Phase emulgiert sind; es ist dann durchaus nicht erforderlich, das oft viel Zeit beanspruchende Absitzen dieser Tröpfchen abzuwarten. Entsprechend entfernt man — falls erforderlich — die in der abgelassenen schweren Phase emulgierten Tröpfchen der leichten Phase durch Schütteln mit etwas leichtem Lösungsmittel in einem anderen Scheidetrichter.

Die Menge der emulgierten Tröpfchen schwankt mit den Versuchsbedingungen: Nach dem kräftigen Schütteln einer neutralen wäßrigen  $\text{KMnO}_4$ -Lösung mit  $\text{CCl}_4$  war nach 30 min Absetzzeit nur 1 µl der wäßrigen Phase in 100 ml  $\text{CCl}_4$  suspendiert. Bei einem gleichartigen Versuch mit einer Mischung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und konz. Salzsäure im Volumenverhältnis 2 : 3 : 7 waren nach dergleichen Zeit noch etwa 13 µl in 100 ml  $\text{CCl}_4$  suspendiert; das bedeutet, daß bei gleichem Volumen beider Phasen 0,013 % der wäßrigen Phase der  $\text{CCl}_4$ -Phase beigemischt bleiben, sofern man auf das Waschen verzichtet.

Eine Verunreinigung der einen Phase durch Tröpfchen der anderen kann in Ausnahmefällen zu großen relativen Fehlern Anlaß geben, wenn nämlich das Verteilungsgleichgewicht extrem auf einer Seite liegt und es die Phase zu analysieren gilt, in der der verteilte Stoff nur mit sehr kleiner Konzentration vorhanden ist. Das ist u. a. bei der Bestimmung der prozentigen Verteilung bzw. des Verteilungskoeffizienten erforderlich. Da dann das beschriebene Waschen nicht zulässig ist, sind wir folgendermaßen vorgegangen: Die Phase, in der das verteilte Element nur in sehr kleiner Konzentration zu erwarten war, wurde beim Ablassen aus dem Scheidetrichter durch ein trockenes Filter filtriert; dabei werden die emulgierten Tröpfchen der anderen Phase vom Filtrierpapier vollständig aufgesaugt bzw. zurückgehalten. Vom Filtrat wird dann ein gemessenes Volumen analysiert. Im Falle der leicht flüchtigen Verbindungen  $\text{GeCl}_4$  und  $\text{AsCl}_3$  war dieser Weg nicht gangbar; bei der Bestimmung ihrer prozentigen Verteilung blieb der Scheidetrichter bis zum vollständigen Absitzen beider Phasen über Nacht stehen.

Bei der Extraktion von  $\text{AsCl}_3$  und  $\text{GeCl}_4$  ist stets zu beachten, daß diese Stoffe relativ leicht flüchtig gehen, besonders aus stark salzsaurer Lösung. Nach Dampfdruckmessungen von W. Harre, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, sind bei 18 °C die Dampfdrucke von  $\text{AsCl}_3$  über salzsaurer Lösung oberhalb 6 n HCl schon merklich und diejenigen von  $\text{GeCl}_4$  sind noch mehrere 100 Mal größer als die von  $\text{AsCl}_3$  bei gleichen Konzentrationen. Es muß deshalb selbst beim Arsen(III) jegliche Erwärmung der stark salzsaurer Lösungen in offenen Gefäßen, wie sie etwa beim Zutropfen von konz. Schwefelsäure auftritt, vermieden werden. Da die Dampfdrucke beider Chloride über ihren salzsaurer Lösungen stark mit der HCl-Konzentration ansteigen, wenn diese größer als 6 n wird, gibt man die konz. Salzsäure, die zur Einstellung der bei der Extraktion notwendigen hohen HCl-Konzentration erforderlich ist, erst unmittelbar vor der Extraktion in den Scheidetrichter, der sofort zu verschließen ist. Dann erst mischt man durch vorsichtiges Umschwenken, weil dabei Erwärmung auftritt. Beim Germanium ist besondere Achtsamkeit notwendig; vgl. Abschnitt IV.

<sup>12)</sup> Das von J. W. Rothe, Stahl u. Eisen 12, 1052 [1892], angegebene, aus 3 aneinandergeschmolzenen Trichtern bestehende Gerät erscheint uns unhandlich und bietet keine Vorteile gegenüber der Verwendung mehrerer einfacher Scheidetrichter.

### III. Die Arsen-Bestimmung<sup>13)</sup>

Reduktion zu  $\text{As}^{\text{III}}$ . Voraussetzung für die Extrahierbarkeit des Arsens ist es nach Abschnitt I, daß das Element in der Oxydationsstufe 3+ vorliegt. Wenn es sich im 5wertigen Zustand befindet, muß es also reduziert werden. Die wenigen bekannten, wirksamen Verfahren für diesen Zweck schieden unter unseren Bedingungen aus verschiedenen Gründen fast alle aus.

Am geeignetsten erwies sich die Reduktion mit elementarem Schwefel in siedender konz. Schwefelsäure, die wohl Stief<sup>14)</sup> als erster vorgeschlagen hat. Sie gelingt in kurzer Zeit sicher, ist allerdings nicht unmittelbar anwendbar, wenn die zu untersuchende Probe Halogenide enthält; dieser Fall kann aber vielfach, z. B. bei der Untersuchung von Erzen und Hüttenprodukten, außer Betracht bleiben.

Die Reduktion mit KJ bzw.  $\text{KJ} + \text{SO}_2$  führt in bestimmten Fällen zum Ziel, erzeugt aber schwer lösliches  $\text{As}_2\text{S}_3$  und ist auch so lange nicht allgemein anwendbar, als nicht die Verteilung der Jodide aller Elemente zwischen Salzsäure und  $\text{CCl}_4$  bekannt ist.  $\text{As}_2\text{S}_3$  läßt sich aus starker Salzsäure auch gut mit  $\text{CCl}_4$  extrahieren. Wir haben von der Reduktion mit KJ Gebrauch gemacht, wenn es galt, Arsen-Spuren aus stark salzsaurer Lösungen zu extrahieren, die andere Elemente auch nur in Spuren enthielten.

Arbeitsvorschrift<sup>15)</sup>. Die Halogen-freie Analysenprobe (mit einem Arsen-Gehalt von etwa 1–150 mg) wird in einem Erlenmeyer-Kolben (100 ml; enger Hals) in konz. Schwefelsäure oder Salpeter- und Schwefelsäure gelöst. Man erhitzt wenigstens zum Schluß bis zum Rauchen<sup>16)</sup>. Das Volumen der Lösung soll dann 20 ml betragen; andernfalls sind die im folgenden vorgeschriebenen Volumina der Reagenzien proportional zu ändern.

Ist bei in Säure unlöslichen Proben ein alkalischer Aufschluß erforderlich, so ist wegen der großen Menge der Alkalimetallsalze im allgemeinen eine anschließende Sulfid-Fällung angebracht. Die so oder nach einem sulfalkalischen Aufschluß erhaltenen Sulfide werden nebst Filter in  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst und wie oben behandelt.

Die konz. schwefelsaure Lösung wird — sofern das Arsen nicht dreiwertig vorliegt — nach Zusatz von zwei erbsengroßen Stücken Schwefel (~ 1 g) 10 min gelinde gekocht; dabei setzt man zweckmäßig 3 Glasperlen zu und bewegt den mit einer Klammer gehaltenen Kolben solange, bis die Perlen infolge des Siedens der Flüssigkeit zu tanzen beginnen. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig mit 30 ml Wasser verdünnt und zur Entfernung des Schwefeldioxyds einige Minuten gekocht, wobei auch etwa vorhandene Reste von Nitrosylschwefelsäure zerstört werden. Die Lösung wird nach dem Erkalten durch einen kleinen Trichter in einen ½-l-Scheidetrichter gegossen, in dem sich bereits 250 ml Tetrachlorkohlenstoff befinden. Die Lösungsreste aus dem Erlenmeyer-Kolben spült man portionsweise mit 70 ml konz. Salzsäure ( $d = 1,19$ ) in den Scheidetrichter. Den inzwischen erstarrten Schwefel läßt man im Aufschlußkolben zurück, während ausgeschiedene Sulfate größtenteils mit in den Scheidetrichter gespült werden, wo sie sich reichlich in dem stark sauren Medium lösen (sogar  $\text{PbSO}_4$ ). Bleiben erhebliche Mengen ungelöst, so ist es besser, eine sulfalkalische Trennung vorausgehen zu lassen.

Sofort nach der Überführung der Salzsäure in den Scheidetrichter verschließt man diesen, schwenkt vorsichtig einmal um und läßt ihn 10 min stehen. Dann schüttelt man dreimal je 15 sec — mit einigen Minuten Wartezeit zwischen den Schüttelperioden — kräftig durch. Wenn sich die Phasen nach etwa 30 min gut getrennt haben, läßt man den Tetrachlorkohlenstoff bis auf einen Rest von ~1 ml in einen zweiten Scheidetrichter ab, der mit 25 ml Wasser beschickt ist. In gleicher Weise überführt man nach Umschütteln und Absetzen den Tetrachlorkohlenstoff in einen dritten Scheidetrichter, der auch mit 25 ml Wasser beschickt ist. Unterdessen werden eine 2. und 3. Portion von je 250 ml Tetrachlorkohlenstoff nacheinander in den ersten Scheidetrichter gebracht und dann nach Schütteln und Absetzen in den beiden anderen Scheidetrichtern wieder vom Arsen befreit.

<sup>13)</sup> Vgl. Vortragsreferat, diese Ztschr. 64, 600 [1952].

<sup>14)</sup> F. A. Stief, Ind. Engng. Chem. 7, 211 [1915]. N. Konopik u. J. Zwiawer, Mh. Chem. 83, 1493 [1952]; daselbst weitere Literatur.

<sup>15)</sup> Vgl. H. u. W. Biltz: Ausführung quant. Analysen. 6. Aufl. von Werner Fischer, Hirzel, Stuttgart, 1953, S. 349.

<sup>16)</sup> Dabei darf nicht allzu viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entweichen. Durch gesonderte Versuche wurde festgestellt, daß beim Einkochen einer Lösung von 200–700 mg  $\text{As}_2\text{O}_3$  in 100 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zum halben Volumen in einem Langhalskolben im Durchschnitt ~ 1 % des Arsens flüchtig geht.

Die wäßrigen Lösungen aus dem zweiten und dritten Scheidetrichter werden unter Nachspülen mit Wasser vereinigt, mit Natronlauge gegen Phenolphthalein alkalisch und dann mit verd. Salzsäure wieder sauer gemacht, mit 1–2 g NaHCO<sub>3</sub> versetzt und je nach der Arsen-Menge mit n/10 oder n/100 Jodlösung titriert. Arbeitet man mit der verdünnten Lösung, so ist ein unter Verwendung der gleichen Reagenzien bestimmter Blindwert abzuziehen. Bei Arsen-Mengen über 20 mg kann man auch die wäßrige Arsen-Lösung mit 1/10 ihres Volumens an konz. Schwefelsäure versetzen und mit n/10 KBrO<sub>3</sub> titrieren.

Die extrahierte wäßrige Lösung aus dem ersten Scheidetrichter kann zur Bestimmung anderer Bestandteile der Probe außer Germanium dienen.

Sonderfall. Bei Gegenwart von Wolfram erhält man beim Arbeiten nach der Normalvorschrift erheblich zu kleine Arsen-Werte; auch verursacht die abgeschiedene Wolframsäure leicht heftiges Stoßen der siedenden Schwefelsäure. Setzt man aber beim Lösen der Probe oder spätestens vor der Reduktion des Arsens mit Schwefel Phosphorsäure zu, so verläuft der gesamte Arbeitsgang ohne Störung. Sofern nicht anders angegeben, haben wir 16 ml konz. Schwefelsäure im Gemisch mit 5 ml Phosphorsäure (d = 1,7) benutzt und dann später wie üblich 30 ml H<sub>2</sub>O und 70 ml konz. Salzsäure angewendet.

Beleganalysen. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse an Mischungen bekannter Mengen reiner Stoffe wiedergegeben. Arbeitsvorschrift „normal o. S.“ bedeutet den oben angegebenen Arbeitsgang ohne eingeschaltete Sulfid-Fällung, „normal m. S.“ das gleiche mit Sulfid-Fällung. Die Abweichungen zwischen gefundenen und gegebenen Arsen-Mengen liegen innerhalb der Fehlerbreite der Titration. Ein Überschuß an Antimon bis zum 50-fachen des Arsens stört nicht (vgl. die ersten 10 Versuche der Tab. 1), obwohl dabei nach der einfachen Arbeitsvorschrift ohne Waschen der CCl<sub>4</sub>-Lösung gearbeitet wurde. Bei den Versuchen mit Mo- und W-Zusatz wurde die Probe in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzw. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

abgezogen und von den auf diesem Wege und den ohne Zusatz erhaltenen Werten das Mittel gebildet (3. Spalte). Die in Spalte 2 aufgeführten Vergleichswerte sind auf anderem Wege, meist durch Destillation gewonnene Analysendaten; abgesehen von den letzten 7 Proben stammen sie von den Werken, denen wir die Proben verdanken.

Art der Probe	Vergleichswert % As	Nach Extraktionsverfahren gefunden		
		Mittelwert % As	Größte Abweichg. vom Mittel; ± % As	Anzahl Best.
Zinkerz .....	0,037	0,036	0,003	2
Zink-Schlieg .....	0,056	0,051	0,003	4
Pb-Cu-Schlieg .....	0,06	0,062	0,006	4
Anodenkupfer .....	0,13	0,123	0,005	2
Zinkerz .....	0,165	0,164	0,007	4
Restschlieg .....	0,21	0,215	0,008	4
Zinkerz .....	0,29	0,294	0,004	4
Hartblei <sup>1)</sup> .....	0,30	0,294	0,003	4
Hartblei <sup>1)</sup> .....	0,31	0,299	0,004	4
Pyrit .....	0,43	0,439	0,013	4
Pyrit .....	0,53	0,540	0,004	2
Zementkupfer .....	1,11	1,12	0,01	4
Arsen-Rückstand .....	9,48	9,40	0,14	4
Bleiarsenat .....	19,64	19,69	0,13	4
Bleiarsenat .....	19,85	19,94	0,07	4
Cu-Ni-Speise .....	22,56	22,61	0,08	4
Cu-Ni-Speise .....	22,24	22,19	0,10	4
Calciumarsenat .....	26,74	26,67	0,11	4
Calciumarsenat .....	27,10	27,09	0,08	4

Tabelle 2

Arsen-Bestimmung in Erzen und technischen Produkten

<sup>1)</sup> Enthält 13 % Sb.

mg Arsen			neben	Arbeitsvorschrift
gegeben	gefunden	Δ		
162,7	162,2	– 0,5	Je 100 mg FeSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O CoSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O NiSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O CuSO <sub>4</sub> ·5 H <sub>2</sub> O ZnSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O Sb-Metall	normal o. S.
87,2	87,3	+ 0,1		„
52,1	51,9	– 0,2		„
25,3	25,0	– 0,3		„
9,16	9,24	+ 0,08		„
2,65	2,71	+ 0,06		„
10,83	10,76	– 0,07	normal m. S.	normal m. S.
7,42	7,54	+ 0,12		„
4,24	4,17	– 0,07		„
1,97	1,99	+ 0,02		„
89,5	89,4	– 0,1	1,75 g Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	normal o. S.
75,9	76,0	+ 0,1	3,0 g „	„
12,1	12,1	± 0	2,4 g „	„
9,1	9,1	± 0	0,35 g „	16 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
50,0	50,1	+ 0,1	1,95 g „	
118,9	118,9	± 0	0,1 g Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	16 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
67,2	67,0	– 0,2	0,1 g „	
8,79	8,68	– 0,11	0,24 g „	
6,21	6,14	– 0,07	0,33 g „	
3,51	3,50	– 0,01	0,2 g „	
3,51	3,50	– 0,01	0,3 g „	
3,51	3,48	– 0,03	0,5 g „	12 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 10 ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 8 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 15 ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
10,15	10,03	– 0,12	0,5 g „	
8,26	8,80	+ 0,54	0,5 g „	

Tabelle 1. Arsen-Bestimmungen in Mischungen reiner Stoffe

unter Zugabe von 5 ml konz. HNO<sub>3</sub> gelöst, so daß das als As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung zugefügte Arsen zunächst 5wertig wurde. Die Ergebnisse der Versuche mit Mo ohne H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zeigen, daß das Arsen aus der dabei sicherlich gebildeten Molybdatarsensäure bei der Reduktion mit Schwefel vollständig in die 3wertige Stufe überführt wird; (die starke Grünfärbung der Lösung zeigt an, daß auch das Molybdän reduziert wird). Die Anwesenheit von Molybdat- oder Wolframatophosphorsäure stört, wie die letzten 11 Versuche der Tab. 1 zeigen, die Arsen-Bestimmung nicht.

Tabelle 2 gibt die Ergebnisse der Untersuchung einer Reihe von Erzen usw. nach der normalen Arbeitsvorschrift ohne Sulfid-Fällung wieder. Bei der Hälfte der Einzelbestimmungen an jeder Probe wurden der Einwaage bekannte Arsen-Mengen von der Größenordnung ihres ursprünglichen Gehaltes zusätzlich zugefügt; vom Ergebnis wurde die zugesetzte Arsen-Menge wieder

Die grundsätzliche Eignung der Arsen-Extraktion für Spurenbestimmungen und als Mikromethode ergibt sich aus folgendem: Man kann Arsen(V)-Mengen von wenigen µg noch aus einem sehr großen Volumen, z. B. aus 300 ml einer 9 n salz- und 2,5 n schwefelsauren Lösung nach Reduktion durch 2 g KJ in 5 ml H<sub>2</sub>O mit 2 × 300 ml CCl<sub>4</sub> extrahieren, aus diesen das Arsen mit 2 × 30 ml H<sub>2</sub>O wieder entfernen und in der erhaltenen wäßrigen Lösung das Arsen nach der Molybdänblau-Methode photometrisch bestimmen. Die mittlere Abweichung des Einzelwertes gegenüber der Einwaage betrug bei 4 Versuchen dieser Art ± 0,4 µg. Damit ist die Leistungsgrenze des Verfahrens sicher noch nicht erreicht. Vgl. auch die Versuche Nr. 3 und 4, Abschnitt V.

#### IV. Germanium-Nachweis und -Bestimmung

Die Abtrennung des Germaniums verläuft analog derjenigen des Arsens. Wegen der größeren Flüchtigkeit von GeCl<sub>4</sub> sind die schon erwähnten Vorsichtsmaßnahmen besonders zu beachten; aus dem gleichen Grunde ist die HCl-Konzentration der zu extrahierenden Lösung zweckmäßig nur 8 n zu wählen, was bei der günstigeren

Lage der Verteilung des Ge zulässig ist. — Die an die Abtrennung anschließende Bestimmung des Germaniums haben wir bei Mengen von 10–100 mg GeO<sub>2</sub> gravimetrisch als GeO<sub>3</sub>, bei kleineren Mengen bis 1 µg photometrisch mit Phenylfluoron vorgenommen. Andere Methoden erreichen nach unseren Erfahrungen nicht die Genauigkeit jener beiden. — Wir machen bei der folgenden Arbeitsvorschrift keine Angaben über evtl. notwendige Aufschlüsse, weil die hierfür in der Literatur vorliegenden Angaben noch in einigen Punkten, die nicht mit unserem Verfahren der Abtrennung in Zusammenhang stehen, eingehender Untersuchung bedürfen.

Nach einem vereinfachten Arbeitsgang<sup>17)</sup> läßt sich in prinzipiell gleicher Weise der qualitative Nachweis von Germanium führen. In einer Probe von 1 g kann man so unter Verwendung von Phenylfluoron noch leicht und sicher 10<sup>-4</sup>% Ge nachweisen.

**Arbeitsvorschrift. 1. Makromaßstab.** Die das Germanium enthaltende Lösung, die zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten keine oder nur wenig Salzsäure enthalten soll, wird in einen ½-l-Scheidetrichter überführt, in dem sich bereits CCl<sub>4</sub> befindet. Dann gibt man so viel mit Leitungswasser gekühlte, konz. Salzsäure zu, daß die wäßrige Phase an HCl 8 n wird, verschließt den Scheidetrichter sofort und extrahiert nach dem beim Arsen beschriebenen Schema. Für 150 ml wäßrige Phase werden 250 ml CCl<sub>4</sub> angewendet. Zur Rück-Extraktion dienen zwei Scheidetrichter mit je 25–50 ml H<sub>2</sub>O; bei unserer Arbeitsweise haben wir von einem langsamen Ablauf dieser Rück-Extraktion, worüber *Newcombe* und *Mitarb.*<sup>4)</sup> klagen, nichts beobachtet. Da das Germanium sich stärker zugunsten der CCl<sub>4</sub>-Phase verteilt als das Arsen, genügt es, wenn man zur Erfassung der im ersten Scheidetrichter verbliebenen Reste nur eine weitere CCl<sub>4</sub>-Portion von 250 ml oder zwei von je 50 ml verwendet. Die vereinigten wäßrigen Phasen aus den Scheidetrichtern 2 und 3 werden nach *Johnson* und *Dennis*<sup>18)</sup> behandelt (H<sub>2</sub>S-Fällung aus 6 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Lösen des Niederschlages in NH<sub>3</sub>, Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Auswaage als GeO<sub>2</sub>).

**2. Mikromaßstab.** Man extrahiert in gleicher Weise, verwendet aber kleinere Volumina (z. B. 25 ml 8 n salzsaure Ge-Lösung, 2 × 40 ml CCl<sub>4</sub>, 2 × 5 bis 10 ml H<sub>2</sub>O zur Rück-Extraktion). In der so erhaltenen wäßrigen Lösung wird das Ge nach *Cluley*<sup>19)</sup> photometrisch mit Phenylfluoron bestimmt. Wir bedienten uns hierzu des Photometers „ELKO II“ von Zeiß mit dem Filter S 49 und erzielten unter Verwendung geeigneter Konzentrationen und Schichtdicken bei der photometrischen Bestimmung von Mengen > 3 µg GeO<sub>2</sub> mittlere relative Fehler des Einzelwertes von 1%. — Abweichend von *Cluleys* Vorschrift verwendeten wir in Ermangelung eines geeigneten Gummiarabicum-Präparates eine 0,1-proz. Lösung von Tylose S 400 (*Kalle u. Co.*).

**Beleganalysen.** Tabelle 3 bringt eine Reihe von Ergebnissen, die nach der gegebenen Arbeitsvorschrift unter bestimmten Abweichungen, die im folgenden beschrieben werden, ausgeführt wurden; bei den Versuchen Nr. 1 bis 18 wurde das Ge gravimetrisch, bei Nr. 19 bis 21 photometrisch bestimmt. Die HCl-Konzentration der zu extrahierenden Lösung wurde variiert.

Nr.	HCl-Konz. Mol/l	mg GeO <sub>2</sub>			Bemerkungen
		gegeben	gefunden	Δ	
1	7,5	76,0	75,8	– 0,2	
2	7,5	76,0	75,9	– 0,1	
3	7,5	63,6	63,4	– 0,2	
4	7,5	37,9	37,9	± 0	
5	7,8	57,1	57,2	+ 0,1	
6	7,8	57,1	57,0	– 0,1	
7	7,8	57,1	56,9	– 0,2	
8	8,0	79,5	79,2	– 0,3	
9	8,0	79,5	79,2	– 0,3	
10	8,8	57,1	56,9	– 0,2	
11	9,2	57,1	56,3	– 0,8	
12	9,2	57,1	56,9	– 0,2	
13	7,8	57,1	57,2	+ 0,1	Wasserphase zusätzl. 1,2 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
14	7,8	57,1	57,2	+ 0,1	Wasserphase zusätzl. 2,4 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
15	7,8	57,1	56,9	– 0,2	Ge : As = 1 : 1
16	7,8	57,1	57,0	– 0,1	Ge : As = 1 : 70
17	7,8	28,5	28,3	– 0,2	Ge : As = 1 : 700
18	9,2	57,1	56,9	– 0,2	Ge : As = 1 : 700
19	7,8	2,86	2,84	– 0,02	
		µg GeO <sub>2</sub>			
		gegeben	gefunden	Δ	
20	7,8	28,6	29,1	+ 0,5	
21	7,8	1,42	1,32	– 0,1	

Tabelle 3. Germanium-Bestimmungen

<sup>17)</sup> W. Biltz, W. Fischer: Ausführung qualit. Analysen anorganischer Stoffe, 11. Aufl. Leipzig, 1952, S. 167.

<sup>18)</sup> E. B. Johnson u. L. M. Dennis, J. Amer. chem. Soc. 47, 790 [1925].

<sup>19)</sup> H. J. Cluley, Analyst 76, 523 [1951].

Die zwar kleinen, aber überwiegend negativen Fehler dürften nur bei der höchsten HCl-Konzentration von 9,2 n auf die Flüchtigkeit des GeCl<sub>4</sub> zurückzuführen sein. Auch die Gegenwart von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die die Flüchtigkeit des Chlorids erhöht, stört unter den Bedingungen der Versuche 13 und 14 nicht. — Bei den Versuchen Nr. 1 bis 4 mit 7,5 n HCl wurde dreimal mit je 250 ml CCl<sub>4</sub> extrahiert, bei den höheren Konzentrationen genügen die oben in der Arbeitsvorschrift angegebenen Volumina. — Bezüglich der Versuche Nr. 15 bis 18 vgl. Abschnitt V.

## V. Germanium-Arsen-Trennung<sup>a)</sup>

Im folgenden werden einige Analysenbeispiele bei Mengenverhältnissen der Partner bis 1 : 10<sup>6</sup> beschrieben.

1.) Bei den Versuchen Nr. 15 bis 18 der Tabelle 3 wurde der Ausgangslösung Arsenik oder Metaarsensäure bis zu den in der letzten Spalte angegebenen Gewichtsverhältnissen zugesetzt. In allen Fällen fügte man vor der Extraktion im ersten Scheidetrichter eine Spatelspitze KClO<sub>3</sub> zu, damit das Arsen 5wertig wurde bzw. blieb. Zur Extraktion dienten 3 × 250 ml CCl<sub>4</sub>. Bei den Versuchen Nr. 16 bis 18 wurden die aus dem ersten Scheidetrichter abgelassenen CCl<sub>4</sub>-Portionen vor der Rück-Extraktion zusätzlich mit 50 ml 7,8 n HCl zur Entfernung von mitgeführten Arsen-Resten gewaschen. Die schließlich anfallende wäßrige Ge-Lösung wurde vor der H<sub>2</sub>S-Fällung mit Hydrazoniumchlorid bis zum Verschwinden des Chlor-Geruches versetzt<sup>20)</sup>.

Die Fehler dieser Versuche mit bis zu 700fachem Arsenüberschuß sind nicht größer als bei Abwesenheit von Arsen.

2.) Ge : As = 1 : 10<sup>6</sup>. 33 g Metaarsensäure (= 20 g As) wurden in 50 ml 9 n HCl gelöst und mit 1 ml einer verdünnten Germanium-Lösung versetzt, die 20 µg Ge/ml enthielt. Nach Zusatz von 1 Tropfen Brom (KClO<sub>3</sub> wäre empfehlenswerter) schüttelte man mit 60 ml CCl<sub>4</sub> aus und wusch die durch ein trockenes Filter filtrierte CCl<sub>4</sub>-Phase mit 50 ml 9 n HCl. Nach erneuter Filtration durch ein trockenes Filter wurde mit 5 ml 4 n HCl zurück extrahiert. Nach Reduktion des gelösten Broms mit Hydroxylammoniumchlorid und Filtration wurde 1/50 dieser wäßrigen Lösung qualitativ mit Phenylfluoron geprüft: deutlich positive Reaktion. Der Rest der Lösung wurde mit H<sub>2</sub>S behandelt: Nach 12 h hatte sich ein wenig des charakteristisch flockigen GeS<sub>2</sub>-Niederschlag gebildet. Dieser war rein weiß. Da GeS<sub>2</sub> schon durch einen Gehalt von 0,2% As deutlich gelblich gefärbt wird, wie wir in Übereinstimmung mit *Abrahams* und *Müller*<sup>21)</sup> feststellten, war also eine Abtrennung des Arsens um den Faktor 10<sup>6</sup> erreicht worden.

Dieser Versuch wurde ohne die für eine quantitative Gewinnung des Germaniums notwendigen Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt, weil er nur die Leistungsfähigkeit des Verfahrens bei der Abtrennung des Arsens zeigen sollte. — Ein mit der gleichen Arsen-Menge ohne Ge-Zusatz ausgeführter Blindversuch ergab keinerlei Niederschlag mit H<sub>2</sub>S und einen negativen Ausfall der Probe mit Phenylfluoron.

3.) Ge : As ≈ 10<sup>6</sup> : 1. 3 g GeO<sub>2</sub> (aus GeCl<sub>4</sub> durch Hydrolyse bereitet und bei 110° getrocknet) und 3,0 µg As als As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden in einer Druckflasche mit 60 ml 10 n HCl und wenig KClO<sub>3</sub> im Wasserbad behandelt<sup>22)</sup>. Durch den KClO<sub>3</sub>-Zusatz wurde das Arsen oxydiert. Man erhielt zwei flüssige Phasen, GeCl<sub>4</sub> und salzsaure Lösung. Letztere wurde auf 9 n HCl-Konzentration gebracht. Das Gemisch beider Phasen wurde nach Zusatz von wenig KClO<sub>3</sub> mit 120 ml CCl<sub>4</sub> ausgeschüttelt; diese Operation wurde in gleicher Weise dreimal wiederholt. Dabei wurde die wäßrige Phase vor dem dritten und vor dem letzten Ausschütteln in einen anderen, sauberen Scheidetrichter überführt<sup>23)</sup> unter Nachspülen mit wenig 9 n Salzsäure. Die so vom Ge befreite wäßrige Lösung wurde mit Hydroxylammoniumchlorid zur Reduktion des freien Chlors behandelt, mit 75 vol.-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und konz. Salzsäure auf Konzentrationen von 9 n HCl und 2,5 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gebracht. Nach Zusatz einer Lösung von 0,8 g KJ in 2 ml H<sub>2</sub>O zur Reduktion des Arsens wurde nun dieses mit 2 × 120 ml CCl<sub>4</sub> extrahiert; nach Rück-Extraktion mit 2 × 20 ml Wasser bestimmte man das Arsen photometrisch nach der Molybdänblau-Methode. In zwei derartigen Versuchen mit 3,0 g GeO<sub>2</sub> und 3,0 µg As fand man 2,8 bzw. 2,9 µg As; ein dritter Versuch mit 4,0 g GeO<sub>2</sub> und 4,0 µg As ergab 4,4 µg As.

<sup>20)</sup> Ein Hydrazin-Überschuß stört auch bei der photometrischen Ge-Bestimmung nicht.

<sup>21)</sup> H. J. Abrahams u. J. H. Müller, J. Amer. Chem. Soc. 54, 86 [1932].

<sup>22)</sup> Das ist notwendig, weil Glasoberflächen nach der Berührung mit konzentrierten Ge-Lösungen äußerst hartnäckig Ge festhalten. Die Erscheinung tritt am stärksten in Gefäßen auf, in denen GeCl<sub>4</sub> hydrolysiert worden ist. Glasgeräte, in denen entweder mit großen Ge-Mengen oder mit Ge-Spuren gearbeitet wird, sollen stets nur für einen der beiden Zwecke benutzt werden.

4.) Zusatzversuche. Bei der Ge-As-Trennung muß das Arsen vollständig in 5wertiger Form vorliegen. Die folgenden beiden Versuchsserien zeigen, daß dies mit  $\text{HClO}_3$  zu erreichen ist:  $11,5 \mu\text{g}$  As als  $\text{As}_2\text{O}_3$  wurden mit 75 ml 10 n HCl und wenig  $\text{KClO}_3$ , wie im Versuch 3 in der Druckflasche behandelt. Nach dem Ausschütteln mit 75 ml  $\text{CCl}_4$  fand man bei 6 Versuchen in der  $\text{CCl}_4$ -Phase 0 bis  $0,3 \mu\text{g}$  As, in der wäßrigen Lösung 10,8 bis  $11,6 \mu\text{g}$  As. Das As war also bei der Behandlung praktisch vollständig 5wertig geworden. — Schüttelt man eine Lösung von  $\text{AsCl}_3$  in  $\text{CCl}_4$  mit 9 n HCl unter  $\text{KClO}_3$ -Zusatz, so gelingt es nur nach längerem Schütteln (20–60 min bei kleinen As-Konzentrationen),

das Arsen vollständig in die Wasserphase zu überführen. Das hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß  $\text{AsCl}_3$  nicht existiert und die Oxydation des Arsens nur in der Wasserphase abläuft.

5.) Im Institut von F. Strassmann, Mainz, wurde das beschriebene Verfahren mit Erfolg zur Abtrennung radioaktiver As- und Ge-Spuren von großen Mengen Selen benutzt; dabei war die rasche Durchführbarkeit der Operationen wesentlich.

Für Unterstützung der vorliegenden Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Eingeg. am 24. Dezember 1953 [A 540]

## Papierchromatographie von niedermolekularen Phenol-Formaldehyd-Harzen

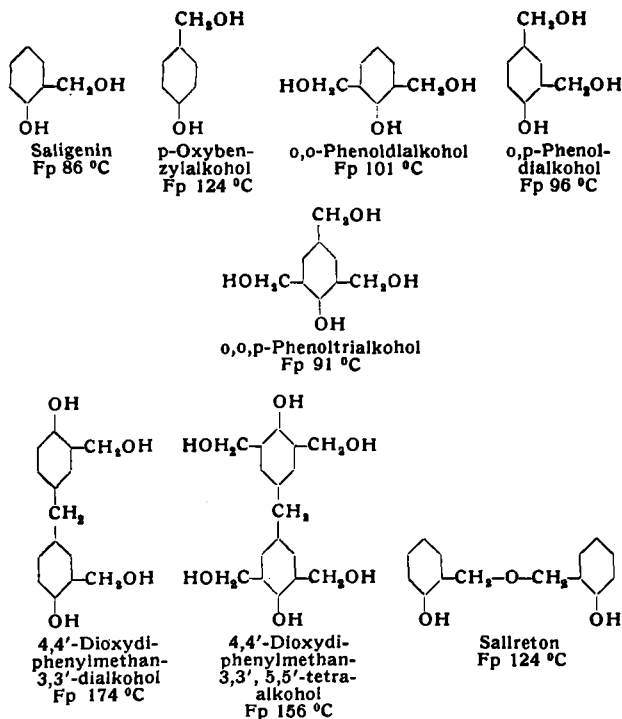
Von Dr. J. REESE

Forschungsabteilung Kunstharze der Chemischen Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich\*)

Die Papierchromatographie ermöglicht Einblicke in die Zusammensetzung und den Bildungsmechanismus der noch löslichen Phenol-Formaldehydharze. Es wurden untersucht die alkalischen und sauren Phenol-Formaldehyd-Kondensationen, wobei es unter Verwendung geeigneter Lösungsmittel sogar gelang, in zweidimensionalen Papierchromatogrammen einzelne Mehrkernmethylol-Verbindungen zu erfassen.

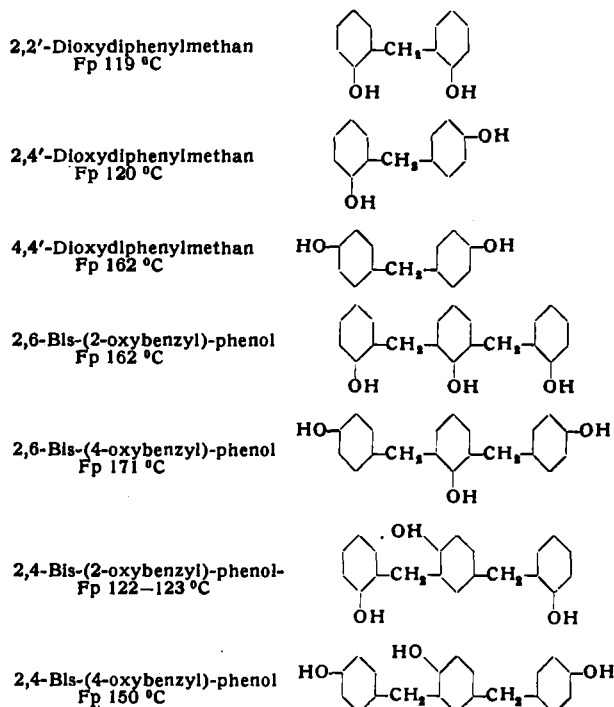
Zusammensetzung und Bildungsmechanismus der Phenol-Formaldehyd-Harze konnten durch Modellreaktionen an weniger reaktiven mono- oder bifunktionellen Phenolen weitgehend geklärt werden, so daß man heute über Resole, Novolake und Resite verhältnismäßig gut gesicherte Vorstellungen besitzt<sup>1)</sup>.

Um in den Feinbau speziell der vom trifunktionellen Phenol abgeleiteten Harze weiter einzudringen, wurde in den letzten Jahren erfolgreich versucht, die Anfangsprodukte der Kondensation, Phenolalkohole und Mehrkernphenole vom Typ des Dioxydiphenylmethans zu synthetisieren. Die wenigen bisher erhaltenen reinen Verbindungen sind nachstehend in I und II zusammengestellt.



I. Kristallisierte Phenol-Formaldehyd-Produkte (alkalisch kondensiert)<sup>1a)</sup>

Bedenkt man, daß sämtliche Zweikernphenole bis zu 4 Mol und die Dreikernphenole bis zu 5 Mol Formaldehyd aufnehmen können, so bekommt man einen Eindruck von der möglichen Zahl der Einzelverbindungen in einem Resol. Beim Novolak ist es nicht



II. Kristallisierte Phenol-Formaldehyd-Verbindungen (sauer kondensiert)

anders: es lassen sich theoretisch 3 Dioxydiphenylmethane, 7 Dreikernphenole, etwa 30 Vierkernphenole und über 100 isomere Fünfkernphenole voraussehen. Selbst wenn davon praktisch einige wohl nicht vorkommen, ist die Zahl der Isomeren außerordentlich groß.

Damit erscheint es hoffnungslos, durch Synthese die noch anstehenden Fragen allein zu lösen. Dagegen bietet die Papierchromatographie bessere Möglichkeiten. Man wird damit nicht nur fertige Harze analysieren, sondern bevorzugt Reaktionsabläufe genauer studieren können. Natürlich kann man mit diesem modernen Trennverfahren nur die löslichen niedermolekularen Harze erfassen, da die höhermolekularen und erst recht die gehärteten Resite sich nicht etwa durch Hydrolyse zerlegen lassen.

\*) Vorgetragen auf der GDCh-Hauptversammlung am 18. 9. 1953 in Hamburg.

<sup>1)</sup> K. Hultsch: „Chemie der Phenolharze“, Springer-Verl. 1950.

<sup>1a)</sup> Anm. bei der Korrektur: A. T. Carpenter u. R. F. Hunter, J. appl. Chem. 7, 217 [1951], beschreiben darüber hinaus die Synthese zweier Alkohole, nämlich des 2,4'-Dioxydiphenylmethan-5-alkohols (Fp 155–158 °C) sowie des 2,2'-Dioxydiphenylmethan-3,5-dialkohols (Fp 122–123 °C).