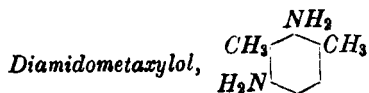


kaltem Wasser. Mineralsäuren fällen sie vollständig, Essigsäure nur unvollständig aus ihrer ätzalkalischen Lösung.

0.959 g Sbst.: 11.8 ccm N (16.5°, 706 mm).

$C_9H_{10}N_2O_4$ . Ber. N 13.33. Gef. N 13.25.

In der Alkohol-Xylol-Mutterlauge der eben beschriebenen Nitroamidomesitylsäure findet sich, neben weiteren Mengen der Letzteren, ein zweiter, leichter löslicher Körper vor, in welchem vermuthlich die zweitmögliche der aus  $\beta$ -Dinitromesitylsäure zu gewärtigenden Nitroamidomesitylsäuren vorliegt. Dass der von uns beobachtete Schmp. von 175° der reinen Substanz eigen ist, können wir nicht behaupten, da es zur Entscheidung dieser Frage an Material fehlte.



Durch Reduction der  $\beta$ -Dinitromesitylsäure (1.1 g) mit concentrirter Salzsäure (5.5 ccm) und Zinngranalien bei einer bis 50° ansteigenden Temperatur erhält man die in der Ueberschrift bezeichnete, von uns nur flüchtig untersuchte Base. Wir haben das Rohproduct direct mit Benzoylchlorid und Natronlauge in das Dibenzoylderivat übergeführt und dasselbe durch Lösen in ganz wenig Alkohol und Zusatz von Xylol (oder Ligroin oder Aether) bis zur beginnenden Krystallisation gereinigt; zur Schmelzpunktscontrolle wurde es schliesslich noch aus reinem Alkohol, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt. Weisse, glänzende Nadelchen vom Schmp. 226.5—227.5° (corr.).

Zürich. Analyt.-chem. Labor. des eidgenöss. Polytechnicums.

## 5. Martin Rohmer: Scheidung des Arsens.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 9. Januar.)

Seitdem Emil Fischer<sup>1)</sup> die auf der Flüchtigkeit des Arsenchlorürs beruhende Methode zur Trennung des Arsens von den anderen Elementen angegeben hat und die Modificationen derselben<sup>2)</sup> die Ausführung der Destillation in kürzerer Zeit ermöglichten, sind von verschiedenen Chemikern Versuche angestellt worden, für die Reduction der Arsensäure flüchtige Agentien anzuwenden und so die Zugabe der grossen Mengen Eisenoxydulsalz zu ver-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 208, 182.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2245 [1884], 18, 1112 [1885].

meiden. Die Gegenwart des Eisens im Destillationsrückstand erschwert ja die weitere analytische Behandlung desselben ungemein und macht die Bestimmung des Eisens in derselben Probe unmöglich.

Als Reductionsmittel wurde von Friedheim und Michaelis<sup>1)</sup> Methylalkohol benutzt, während Piloty und Stock<sup>2)</sup> das Arsen im Strom von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff destillirten. In beiden Fällen muss man auf die so scharfe und bequeme maassanalytische Bestimmung des Arsens verzichten.

Geschieht die Reduction durch Methylalkohol, so ist eine umständliche mehrmalige Destillation nothwendig.

Ausserdem erheischt diese Methode die Fällung des Arsens als arsensaure Ammoniak-Magnesia.

Nach dem Verfahren von Piloty und Stock, welches nur für die Trennung des Antimons vom Arsen durchgeführt ist, wird ein Arsensulfür erhalten, dass seines grösseren Schwefelgehaltes wegen nicht direct zur Wägung gebracht werden kann.

Ich habe nun die Beobachtung gemacht, dass aus einer arsensäurehaltigen Lösung durch Destillation derselben im Strom von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd beträchtliche Mengen Arsen schnell und vollständig abgetrieben werden, wenn man der Lösung anfangs etwas Bromwasserstoffsäure zugesetzt hat. Ist Letztere nicht anwesend, so geht die Reduction, wie Bunsen<sup>3)</sup> bei seinen unter gewöhnlichen Bedingungen ausgeführten Versuchen beobachtet hat, sehr langsam vor sich und bleibt zuweilen unvollständig. Es findet hier anscheinend eine katalytische Wirkung der Bromwasserstoffsäure statt, die vielleicht in der intermediären Bildung von Arsenpentabromid und der leichteren Reducirbarkeit dieser Verbindung begründet ist.

Das eben geschilderte Verhalten der Arsensäure gestattet es, die Scheidung auch relativ grosser Mengen Arsens von den in der Mineralanalyse häufig vorkommenden Metallen sehr bequem durch eine einzige Destillation zu bewerkstelligen. Die Entfernung der schwefligen Säure aus dem Destillat bietet nicht die geringste Schwierigkeit. Sie wird bewirkt durch einfaches Kochen der stark verdünnten oder zwanzig Minuten langes Sieden der schwächer verdünnten Lösung am Rückflusskühler unter Durchleiten von Kohlenensäure. Da die Ausführung der Trennung keinen complicirten Apparat erfordert und die gewichts- und maassanalytische Bestimmung des Arsens nach meiner Erfahrung auch unter den Händen von weniger Geübten schnell und leicht geschieht, so dürfte das im Folgenden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1414 [1895].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1649 [1897].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 192, 321.

näher beschriebene Verfahren für die Zwecke der totalen Analyse den bisherigen Methoden vorzuziehen sein.

Die in einem langhalsigen Rundkolben von 500 ccm Inhalt befindliche, stark salzsaure Lösung wird mit rauchender Salzsäure unter Zugabe von 1 g Bromwasserstoff (ca. 1.5 g Kaliumbromid oder 1 g Brom und schweflige Säure) bis auf ein Drittel des Kolbeninhaltes aufgefüllt. Der unter einem Winkel von  $45^{\circ}$  schiefgestellte Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen, durch den zwei Glasröhren gehen. Die eine, deren Enden in geeigneter Weise gekrümmt sind, reicht fast bis auf den Boden des Gefässes und ist durch einen kurzen Schlauch mit einem T-Stück verbunden, durch dessen Schenkel Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd<sup>1)</sup> zugeleitet werden können. Die zweite, eben in den Hals des Kolbens hineinragende Röhre ist an diesem Ende abgeschrägt und verläuft, in einem stumpfen Winkel gebogen, schwach geneigt etwa 40 cm. Am Ende ist sie durch Gummistopfen mit einem Vorstoss verbunden. Letzterer geht bis auf den Boden des als Vorlage dienenden Literkolbens (oder Messkolbens von geeigneter Grösse), der mit 300 ccm Wasser beschickt und durch eine Mischung von Eis und Salz gut gekühlt ist. Nunmehr destillirt man in einem lebhaften Strom von Chlorwasserstoff unter fortwährender Zuleitung von wenig Schwefeldioxyd in etwa 45 Minuten bis auf 40 ccm ab. Nachdem man die Flamme entfernt hat, wird das T-Stück gelöst und der Vorstoss in die Vorlage hinein abgespült. Nach Erneuern der Vorlage überzeugt man sich durch eine zweite Destillation von der Vollständigkeit der Trennung. Unter den angegebenen Bedingungen werden durch eine Destillation bis 0.15 g Arsen vollständig geschieden.

Soll nun das Arsen gewichtsanalytisch bestimmt werden, so wird das Destillat mit 200 ccm Wasser verdünnt und am Kühler 20 Minuten gekocht, während mittels eines dünnen, langen Glasrohrs, das durch das innere Rohr des Kühlers geht, Kohlensäure durch die Flüssigkeit geblasen wird.

Nach dem Erkalten spritzt man Röhre und Kühler ab, leitet etwa eine Stunde Schwefelwasserstoff in die kalte Flüssigkeit und bringt nach dem Absitzen des Niederschlages und Decantiren der über-

<sup>1)</sup> Zur Erzeugung der Gasströme dienen Saugflaschen, welche mit einem Brei von Kochsalz und rauchender Salzsäure, resp. mit käuflicher Natriumbisulfitlösung gefüllt sind. Mittels Tropftrichter fliesst concentrirte Schwefelsäure zu. Die Gasströme passiren zwecks besserer Regulirung Waschflaschen, die mit gesättigten wässrigen Lösungen von Chlorwasserstoff, bezw. Schwefeldioxyd gefüllt sind.

stehenden Lösung das Arsentrisulfid in einen bei 105° getrockneten und gewogenen Gooch-Tiegel. Die Reinigung des Schwefelarsens, das noch Schwefel enthält, geschieht nach dem Verdrängen des Wassers mittels Alkohols durch 10 Minuten lange Behandlung mit siedendem Schwefelkohlenstoff<sup>1)</sup>. Der Niederschlag wird dann mit Alkohol und Aether gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen.

Zwecks maassanalytischer Bestimmung des Arsens entnimmt man dem vorgelegten Messkolben nach dem Auffüllen einen aliquoten Theil, verdünnt gehörig und kocht nach Zugabe von Siedesteinchen in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglase zur Entfernung der schwefligen Säure kurze Zeit. Man hat darauf zu achten, dass auf jedes Volumen des ursprünglichen Destillats etwa 1½ Volumina Wasser kommen. Bei Anwendung eines Messkolbens von 1 L Inhalt ist mithin ein Verdünnen überflüssig. Die etwa 1/20-normale Jodlösung stellt man am besten auf reine arsenige Säure unter den Bedingungen der später auszuführenden Bestimmung, d. h. bei Gegenwart gleich grosser Mengen Natriumchlorid und Wasser in der Weise ein, dass man etwa 2 ccm der Jodlösung im Ueberschuss hinzusetzt, die gelbgefärbte Flüssigkeit mit Stärkelösung versetzt und nun mit einer der Jodlösung entsprechenden Natriumthiosulfatlösung zurücktitrirt, bis der leicht erkennbare scharfe Farbumschlag von rosa-violet in farblos eintritt.

Handelt es sich um die Trennung des Arsens vom Antimon, so empfiehlt es sich, das Antimon in der rückständigen Lösung nach Entfernung der schwefligen Säure durch Aufkochen und Zusatz von Weinsäure gleichfalls volumetrisch zu bestimmen. Die Trennung und Bestimmung der beiden Elemente lässt sich dann in 1¼ Stunden ausführen. Für die gewichtsanalytische Bestimmung des Antimons wurde der Destillationsrückstand nach dem Wegkochen der schwefligen Säure und Verdünnen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff gefällt. Da das Antimon wechselnde Mengen Schwefel enthielt, die selbst mit heissem Schwefelkohlenstoff nicht herausgelöst werden konnten, wurde der Niederschlag durch etwa zweistündiges Erhitzen in einer Kohlensäureatmosphäre auf 225—230° von dem beigemengten Schwefel befreit<sup>2)</sup>.

Was die Trennung des Arsens vom Zinn anbetrifft, so ist das Letztere im Destillationsrückstande in der tetravalenten Form vorhanden. Es liegt daher nahe, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Antimon dasselbe auch in diesem Falle volumetrisch zu bestimmen. Die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

<sup>1)</sup> Friedheim, Leitf. für die quant. Analyse, 5. Aufl. S. 173.

<sup>2)</sup> Chem. Centrbl. 1892, II, 1047; Zeitschr. f. analytische Chemie 31, 537.

## Analytische Belege.

1. Kaliumarseniat. In der rückständigen Lösung war nach der ersten Destillation Arsen nicht nachweisbar.

Angewandt: a) 0.0845 g As. b) 0.1690 g As.

Volumetrisch bestimmt: a) 0.0848 g As. b) 0.1695 g As.

2. Brechweinstein (oxydirt). Im Destillat war Antimon nicht nachweisbar.

Angewandt: 0.2735 g Sb. Volumetrisch bestimmt: 0.2748 g Sb.

3. Kaliumarseniat und Brechweinstein (oxydirt).

Angewandt: Gefunden:

a)	0.2755 g Sb	0.2761 g Sb	} volumetrisch bestimmt,
	0.1270 g As	0.1273 g As	
b)	0.1915 g Sb	0.1917 g Sb	(0.2683 g $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )
	0.1061 g As	0.1066 g As	(0.1749 g $\text{As}_2\text{S}_3$ ),
c)	0.1367 g Sb	0.1374 g Sb	(0.1924 g $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )
	0.0757 g As	0.0761 g As	(0.1249 g $\text{As}_2\text{S}_3$ ).

4. Kaliumarseniat, Brechweinstein, 1.8 g Kaliumalaun, 0.3 g Eisen in 1.3 g Schwefelsäure.

Angewandt: Gefunden:

0.1689 g As	0.1690 g As (maassanalytisch bestimmt),
0.1653 g Sb	0.1651 g Sb (0.2311 g $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ).

Die erste Destillation (35 Min.) gab 0.1483 g As.

Die zweite Destillation (20 Min.) gab 0.0207 g As.

5. Kaliumarseniat und Quecksilberchlorid.

Angewandt: Gefunden:

0.1257 g As	0.1253 g As (volumetrisch bestimmt),
0.3360 g Hg	0.3351 g Hg (0.3888 g $\text{HgS}$ ).

6. Kaliumarseniat, 1 g Zinnchlorür (oxydirt), 2 g Kaliumsulfat.

Angewandt: Gefunden:

0.1651 g As	0.1645 g As (volumetrisch bestimmt).
-------------	--------------------------------------

Dauer der Destillation: 35 Min.

7. Kaliumarseniat, 0.4 g Brechweinstein, 0.25 g Zinn (oxydirt).

Angewandt: Gefunden:

0.1060 g As	0.1063 g As (volumetrisch bestimmt),
0.1240 g As	0.1237 g As (0.2030 g $\text{As}_2\text{S}_3$ ).

8. Kaliumarseniat und 0.8 g Wismuthoxychlorid, 0.5 g Kupfersulfat, 0.2 g Bleichlorid, 0.3 g Cadmiumchlorid, 0.2 g Eisen in 1 g Schwefelsäure, 0.35 g Quecksilberchlorid, 0.3 g Kaliumbichromat, 0.5 g Nickelkaliumsulfat, 0.6 g Kobaltkaliumsulfat, 0.3 g Manganchlorür, 0.5 g Zinkammoniumsulfat, 0.4 g Zinnchlorür, 0.2 g Brechweinstein (oxydirt).

Angewandt: Gefunden:

a) 0.1236 g As	0.1238 g As (volumetrisch bestimmt),
b) 0.0042 g As	0.0039 g As (0.0064 g $\text{As}_2\text{S}_3$ ).

Im letzten Falle (b) wurde die Lösung nur zehn Minuten unter Durchleiten von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff im Sieden erhalten. Nach Entfernung des Schwefeldioxyds durch einfaches Aufkochen der Vorlageflüssigkeit (200 ccm) wurde das Arsen mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Die Versuche 4–8 wurden zuerst ohne Arsen angestellt. Es ergab sich, dass bei der Destillation unter den oben beschriebenen Bedingungen weder Zinn, Quecksilber, Antimon, noch andere Metalle in das Destillat gelangen. In den bei den Versuchen 3, 5, 6, 7, 8 erhaltenen zweiten Destillaten brachte nach Wegkochen der schwefligen Säure Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervor.

Die analysirten Salze entstammten verdünnten Lösungen, deren Gehalt durch mehrere Bestimmungen festgestellt war.

## 6. C. Haeussermann: Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Amine.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Januar.)

Wie ich vor einiger Zeit nachgewiesen habe<sup>1)</sup>, geht das *m*- wie das *o*-Dichlorbenzol beim Erhitzen mit Diphenylaminkalium unter gleichzeitiger Bildung von anderen, bisher nicht untersuchten Producten in ein und dasselbe Tetraphenylphenylendiamin vom Schmp. 137.5–138° über.

Dieser Körper wurde vorläufig als *o*-Verbindung angesprochen, wiewohl die intensive und bleibende Färbung, welche salpetrige Säure in der Lösung desselben hervorruft, darauf hinwies, dass ein *m*-Diamin vorliege.

Gegen diese Auffassung sprach aber der Umstand, dass schon früher aus *p*-Dichlorbenzol und Diphenylaminkalium zwei andere Isomere erhalten worden waren, von welchen das als  $\alpha$  bezeichnete bei 199–200°, das als  $\beta$  bezeichnete bei 127–129° schmolz und von welchen eines nothwendigerweise die *m*-Verbindung sein musste<sup>2)</sup>.

Um die sich hieraus ergebenden Widersprüche zu beheben, habe ich meine Bemühungen, die Identität des bei 127–129° schmelzenden Präparats mit dem aus *m*- und *o*-Dichlorbenzol gewonnenen darzuthun, fortgesetzt und schliesslich in dem Toluol ein Lösungsmittel gefunden, welches die dem  $\beta$ -Diamin so hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen zu entfernen ermöglicht.

Stellt man eine bei ca. +10° gesättigte Lösung des zuvor oftmals aus Aceton umkrystallisirten Präparats in Toluol her und setzt diese eine Zeit lang einer Temperatur von einigen Graden unter Null aus, so scheiden sich Kryställchen ab, welche nach abermaligem Umkrystallisiren aus Toluol bei 137.5–138° schmelzen und auch in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 939 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1912 [1899].