

säure oder Chlorzink auf Benzyliden-phenylhydrazin in der Kälte (unter Eiskühlung) das Monoacetylderivat vom Schmp. 121—122° entsteht. Wir erhielten nach mehrmaligem Umkrystallisieren durchschnittlich eine Ausbeute an reinem Acetylprodukt von ungefähr 20% der angewendeten Hydrazonmenge. Außerdem entstanden harzartige Nebenprodukte. Ein isomeres Hydrazon konnte in keinem Falle gewonnen werden<sup>1)</sup>).

Ebenso erfolglos waren weiterhin angestellte Versuche, durch Darstellung des Hydrazons in saurer oder alkalischer Lösung oder durch Umkrystallisieren des fertigen Hydrazons aus angesäuerten oder alkalisch gemachten Lösungsmitteln ein Isomeres zu gewinnen.

## 25. Siegfried Hilpert und Theodor Dieckmann: Über die Trennung von Arsen und Wolfram.

[Aus d. anorgan.-chem. u. eisenhüttenmänn. Labor. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 6. Januar 1913.)

Die Trennung und direkte Bestimmung von Wolfram- und Arsensäure gehört nach Classen<sup>2)</sup> zu den schwierigsten Operationen der chemischen Analyse. Der Grund dafür liegt in der Bildung sehr stabiler Komplexsäuren. So kann man z. B. aus einem äquimolekularen Gemisch von Arseniat- und Wolframat-Lösung das Arsen, auch wenn man vorher zu reduzieren versucht hat, durch Schwefelwasserstoff in keiner Weise abscheiden. Als wir durch Zusatz von Mannit das Wolfram in Lösung halten wollten, fiel nach länger Einwirkung von Schwefelwasserstoff schließlich etwas braunes Wolframsulfid, aber kein Arsen aus. Die Komplexbindung wird für die Analyse nach Kehrman<sup>3)</sup> in der Weise gelöst, daß 1—2 g der zu untersuchenden Substanz mit der doppelten Menge Ätznatron, als zur Bindung beider Säuren notwendig ist, eine halbe Stunde gekocht werden. Nach dem Erkalten wird das Alkali durch Chlorammonium

<sup>1)</sup> Hr. Lockemann war so freundlich, mir von den vorstehenden Resultaten Mitteilung zu machen. Trotzdem mir die Originalnotizen von Hrn. Pickard vorlagen, ist es mir auch nicht gelungen, den dort beschriebenen und analysierten Körper wieder zu erhalten. J. Thiele.

<sup>2)</sup> Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, I, S. 223.

<sup>3)</sup> A. 245, 56 [1888]; B. 20, 1813 [1887].

abgestumpft und die Arsensäure durch Magnesiamixtur abgeschieden. Die Fällung muß mehrere Male wiederholt werden. Die Anwesenheit vieler Salze ist sowohl hier wie auch bei der im Filtrat erfolgenden Bestimmung der Wolframsäure hinderlich. Friedheim und Michaelis<sup>1)</sup> verzichten daher auf eine Trennung und wenden eine Differenzmethode an:

In einer Portion wird der Komplex mit Mercuronitrat gefällt, der Niederschlag mit 15–20 g gewogenen wasserfreien Natriumwolframat zur Bindung des Arsens überschichtet und bis zur Vertreibung des Quecksilbers geglüht. In einer zweiten Portion wird der Niederschlag ohne Wolframat-Zusatz geglüht, bis auch das Arsen verdampft ist, und dieses dann aus der Differenz berechnet. Bei dieser Methode ist besonders das Operieren mit den großen Mengen des wasserfreien Wolframats unbequem.

Da wir bei unseren Untersuchungen über die Wolframarsenide häufig Arsenbestimmungen auszuführen hatten, mußten wir eine bequemere Methode ausarbeiten. Wir versuchten zunächst durch Fällungsreaktion<sup>2)</sup> eine Trennung zu erzielen; jedoch vergeblich. Wir gingen dann zu der altbewährten Destillationsmethode über. Sie war schon zu dem gleichen Zweck von Friedheim und Michaelis unter Verwendung von Methylalkohol als Reduktionsmittel versucht worden; es gelang ihnen aber nicht, das Arsen quantitativ abzutreiben. Wir machten zunächst die gleiche Beobachtung, auch als wir das vorzüglich wirkende Cuprochlorid zum Reduzieren nahmen.

Die Lösungen von Kaliumarseniat (0.0646 g As in 20 ccm) und Natriumwolframat (0.1313 g  $\text{WO}_3$  in 20 ccm) wurden nach dem Vermischen auf dem Wasserbade eine Stunde erhitzt, um die Komplexbildung herbeizuführen, dann unter Zusatz von 15 g Cuprochlorid und 150 ccm Salzsäure (1.16) bis auf einen kleinen Rest eingedampft. Die Destillation wurde mit der gleichen Menge Salzsäure 1–2-mal wiederholt. Beim zweiten Male ging niemals Arsen über. Die Bestimmung des Arsens im Destillat geschah durch Titration mit Jod (vergl. weiter unten). Die Resultate sind aus der Tabelle ersichtlich.

<sup>1)</sup> B. 28, 1420 [1895].

<sup>2)</sup> Wir versuchten u. a. die Arsensäure durch Magnesiamixtur zu fällen und die Wolframsäure dabei durch Glycerin, Mannit usw. in Lösung zu halten. Es zeigte sich jedoch, daß entweder zu viel oder zu wenig ausfiel, je nach der Menge des zugesetzten Alkohols. Analoge Erscheinungen sind schon bei den Phosphorwolframsäuren beobachtet worden, vergl. Hinrichsen (nach Versuchen von Dieckmann). Mitteilungen des Materialprüfungsamts 1910, 237. Ebenso vergeblich waren Versuche, die Arsensäure nach dem Acetat-Verfahren abzutrennen, da die Wolframsäure in den Niederschlag ging.

As i. d. Ausgangslösung	WO <sub>3</sub> i. d. Ausgangslösung	As im Destillat	Differenz
g	g	g	g
0.0646	—	0.0646	—
0.0646	0.1313	0.0626	0.0020
0.0646	0.2626	0.0600	0.0047
0.0646	0.3939	0.0571	0.0075
0.0646	0.5252	0.0556	0.0090

Diese Ergebnisse erwiesen sich bei Wiederholungen als reproduzierbar bei einer Fehlergrenze von 0.5—1.5 mg. Man sieht, daß die Menge des zurückbleibenden Arsens mit der Menge der Wolframsäure wächst; aber die Beziehung zwischen beiden Größen ist zu wenig definiert, als daß sich das Arsen berechnen ließe. Hieraus und aus dem Molekularverhältnis, das 1 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:35—40 WO<sub>3</sub> beträgt, kann man ferner schließen, daß der Rückstand kein chemisches Individuum darstellt, wenn auch absonderliche Formeln bei den Komplexverbindungen der Wolframsäure keine Seltenheit sind. Näher liegt die Annahme, daß die Arsensäure bzw. die Komplexsäure an der Oberfläche der abgeschiedenen Wolframsäure adsorbiert wird, und es gelang uns in der Tat, das gesamte Arsen überzutreiben, nachdem wir die Oberfläche der Wolframsäure nach der zweiten Destillation durch Zusatz von starkem Alkali zerstört hatten. Nach wiederholter Destillation unter Zusatz von 150 ccm Salzsäure ergaben sich nun die folgenden Werte:

angew. As	angew. WO <sub>3</sub>	im Destillat As
g	g	g
0.0646	0.1313	0.0642
0.0646	0.1313	0.0644
0.0646	0.2100	0.0643
0.0646	0.2626	0.0641

Die Fehler sind also soweit herabgedrückt, daß die Methode analytisch brauchbar wird. Freilich darf man in der Menge der Wolframsäure nicht höher gehen, als oben angegeben ist. Man kann demnach annehmen, daß die Bildung der Adsorptionsschicht<sup>1)</sup> aus der verdünnten Lösung langsamer erfolgt als die Verflüchtigung des Arsens.

Praktisch verfährt man so, daß man nach der zweiten Destillation möglichst stark eindampft, mit etwa 10 g festem Kaliumhydrat (wir

<sup>1)</sup> Nicht ausgeschlossen ist auch die Möglichkeit, daß feste Lösungen der Arsen- bzw. der Arsenwolframsäure in der ausgefallenen Säure vorliegen. Doch gibt es kaum ein Kriterium, um das zu entscheiden.

verwandten Mercksches Präparat) alkalisch macht, erhitzt, nach der Abkühlung mit 150 ccm starker Salzsäure versetzt und wieder destilliert. Da wegen der Anwesenheit vieler Salze das starke Eindampfen unbequem wird, ist es ratsamer, statt dessen zweimal zu destillieren. Der Vorzug dieser Methode besteht darin, daß sie verhältnismäßig wenig Aufsicht und manuelle Beschäftigung erfordert.

Bemerkungen. Das Cuprochlorid hat sich bei unseren Versuchen besser bewährt als die anderen vorgeschlagenen Reduktionsmittel. Bei Anwendung von 15 g CuCl und 100 g konzentrierter Salzsäure lassen sich bei einmaliger Wiederholung der Destillation 0.8 g As übertreiben. Es erfordert dies weniger Aufsicht als das Arbeiten in einem Strom gasförmigen Chlorwasserstoffs. Im Gegensatz zu den anderen Reduktionsmitteln (z. B. Ferrochlorid) ist beim Cuprochlorid der Zusatz von Bromkalium überflüssig.

Bei der Arsenbestimmung wurde das Destillat zur Vermeidung einer Erwärmung zuerst mit festem Ammoncarbonat, dann mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Die Titration geschah in der üblichen Weise mit  $\frac{1}{10}$ - und  $\frac{1}{20}$ -Jodlösung. Besonders ist die letztere zu empfehlen, da sie bei durchaus scharfem Umschlag genauere Ablesung gestattet. Für genaue Analysen, z. B. Schiedsanalysen, wird im allgemeinen die jodometrische Bestimmung im Anschluß an die Destillation wegen der vielen Salze nicht als zulässig betrachtet. Man fällt das Arsen in diesem Fall als Sulfid und bestimmt als Magnesium pyroarseniat<sup>1)</sup>. Daß dies nicht nötig ist, zeigen folgende Zahlen, die mit einer Lösung von arseniger Säure erhalten wurden:

direkt mit J (1.0052 $\frac{1}{10}$ ) titriert	nach Oxydation mit KClO <sub>3</sub> , HCl gefällt mit Magnesiummischung		Oxydiert, mit CuCl 2-mal destilliert und titriert.
	As	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> As	As
19.79 ccm = 0.0746 g		0.1545 g = 0.0746 g	19.7 ccm = 0.0745 g
19.78 » = 0.0745 »		0.1548 » = 0.0747 »	19.82 » = 0.0746 »
19.80 » = 0.0746 »			

Bei der Genauigkeit der titrimetrischen Bestimmung ist es überflüssig, mit größeren Mengen Arsens zu arbeiten.

<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur. Nach einer soeben in der Chemikerzeitung (Nr. 5 vom 11. Jan. 13) erschienenen Arbeit von Schürmann und Böttcher läßt sich die bisher recht umständliche, aber genaue Bestimmung des Arsens als Silberarseniat in essigsaurer Lösung bequemer durchführen.