

## 217. Wilhelm Strecker und Adolf Riedemann: Trennungen in der Arsengruppe.

(Eingegangen am 23. September 1919.)

Der Unterschied in der Flüchtigkeit der Chloride von Arsen, Antimon und Zinn ist zuerst von E. Fischer<sup>1)</sup> zur Scheidung dieser Elemente benutzt worden. Die Trennung erfolgt bei diesem Verfahren durch Abdestillieren des Arsens aus stark salzsaurer Lösung und zwar in Gegenwart von Ferrochlorid, das als Reduktionsmittel wirkt und die Arsenverbindung auf der niederen Oxydationsstufe hält. Hufschmidt<sup>2)</sup> modifizierte das Verfahren von Fischer dadurch, daß er einen kontinuierlichen Chlorwasserstoffstrom während der Destillation durch den Apparat sendete und mit Rücksicht auf die Flüchtigkeit des Arsentrichlorids noch eine Woulffsche Flasche, die mit Kalilauge beschickt war, an die Vorlage anschloß. Während Claßen und Ludwig lediglich an Stelle des Ferrochlorids Ferrosulfat oder Mohrsches Salz anwendeten.

Ein gemeinschaftlicher Nachteil aller dieser Methoden liegt darin, daß mit dem Reduktionsmittel ein neues Metall in das Reaktionsgemisch eingeführt wird, das bei der Aufarbeitung des Destillierstandes hinderlich werden kann. Friedheim und Michaelis<sup>3)</sup> und später Jannasch<sup>4)</sup> bemühten sich daher, das Verfahren dadurch zu verbessern, daß sie Reduktionsmittel vorschlugen, die sich verhältnismäßig leicht wieder aus der Analyse beseitigen lassen. Erstere verwendeten den Methylalkohol, während letzterer durch Hydrazinsalz das gleiche Ziel zu erreichen suchte.

Vollkommen vermieden wird die Einführung neuer Substanzen in das Trennungsgemisch durch die Verwendung eines gasförmigen Reduktionsmittels, die zuerst von Piloty und Stock<sup>5)</sup> versucht worden ist. Sie leiteten zur Trennung von Arsen und Antimon gleichzeitig mit dem Chlorwasserstoffstrom auch einen Strom von Schwefelwasserstoff durch die Destillationsflüssigkeit hindurch. Das Arsen, das unter diesen Bedingungen als Trichlorid destilliert, wird in der Vorlage mit Bromwasser oxydiert und als Pentasulfid bestimmt, während das im Kolben verbliebene Antimon nach der Verdünnung der stark salzsaurer Lösung als Antimonsulfid gefällt wird. Die Methode hat den Nachteil, daß sich während der Destillation nicht nur in der Vorlage, sondern schon im Kühler Arsensulfid abscheidet, so daß ein

<sup>1)</sup> Fr. 21. 266: B. 13, 1778 [1880].

<sup>2)</sup> B. 17, 2245 [1884].

<sup>3)</sup> B. 28, 1414 [1895].

<sup>4)</sup> B. 43, 1218 [1910].

<sup>5)</sup> B. 30, 1649 [1897].

verlustloses Sammeln des Niederschlages mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Außerdem muß das als Trisulfid ausgefallene Arsen wieder gelöst und als Pentasulfid niedergeschlagen werden, bevor es gewogen wird, eine Operation, die schon die Entdecker der Methode als eine lästige Komplikation empfunden haben.

Rohmer<sup>1)</sup> wählte daher an Stelle des Schwefelwasserstoffes das Schwefeldioxyd als Reduktionsmittel und leitete aus zwei durch ein T-Stück verbundenen Gasentwicklern ein Gemisch von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd in den Destillierkolben ein. Die Verflüchtigung des Arsens, die unter diesen Bedingungen noch nicht vollständig war, erfolgt restlos, wenn kleine Mengen Bromkalium, das bei diesem Prozeß augenscheinlich katalytisch wirkt, zugesetzt werden. Nach der Destillation wurde sowohl die Vorlage als auch der Destillierkolben unter Rückfluß und gleichzeitigem Einleiten von Kohlendioxyd zur Vertreibung des Schwefeldioxyds erhitzt und beide Elemente als Sulfide bestimmt.

Nachdem vorläufige Versuche ergeben hatten, daß die Reduktion mit Schwefeldioxyd gegenüber den anderen Methoden beträchtliche Vorteile bietet, suchten wir das von Rohmer erzielte Resultat auch mit einfacherer Apparatur zu erreichen. Zunächst waren wir bemüht, den Gasentwickler für das Schwefeldioxyd zu ersparen, indem wir in der stark salzsauren Lösung selbst das Schwefeldioxyd erzeugten, und zwar durch Eintropfen einer Lösung von Alkalisulfid. Die Verflüchtigung des Arsens erfolgt zwar, jedoch tritt beim Eintropfen des Sulfits in den mit Salzsäuregas erfüllten Kolben sehr leicht ein Zurücksteigen des Kolbeninhalts ein.

Bei anderen Versuchen wurde das Schwefeldioxyd dadurch erzeugt, daß der Chlorwasserstoffstrom vor Eintritt in den Destillierkolben einen mit festem Natriumbisulfid beschickten Trockenturm passierte, ein Verfahren, das zu befriedigenden Resultaten führte und nur dadurch beeinträchtigt wird, daß das Natriumbisulfid sich ziemlich rasch verbraucht.

Ließ man an Stelle der Natriumsulfidlösung eine Lösung von Natriumhydrosulfid in die saure Arsenlösung während der Destillation eintropfen, so wurde ebenfalls eine Reduktion und Verflüchtigung des Arsens erreicht, doch ergab sich der Nachteil, daß infolge von Nebenreaktionen Arsentrisulfid im Kühler sich abschied, während ein Versuch, das Arsen in alkalischer Lösung zu reduzieren und dann aus saurer Lösung zu destillieren, nicht den gewünschten Erfolg hatte. Dagegen läßt sich durch Verwendung zweier Tropftrichter, die in ein

<sup>1)</sup> B. 34. 33, 1565 [1901].

gemeinsames Abflußrohr mündeten, die Benutzung von Gasentwicklungsapparaten vermeiden. Der eine Tropftrichter enthält konz. Salzsäure, der zweite eine Alkalisulfit- oder Hydrosulfit-Lösung. Durch gleichzeitiges Eintropfen von Säure und Reduktionsmittel kann eine vollkommene Verflüchtigung des Arsens erreicht werden, wenn auch dem Verfahren der Nachteil noch anhaftet, daß sich im Kühler leicht Arsensulfid abscheidet.

Alle diese Mängel wurden vermieden, als sich in dem Thionylchlorid, dem Chlorid der schwefligen Säure, ein Reagens fand, das bei der Spaltung mit Wasser Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff liefert und infolge dieses einfachen und vollständigen Zerfalles auch noch den Vorteil bietet, daß bei seiner Verwendung keine bleibenden Stoffe in das Trennungsgemisch eingeführt werden. Durch Eintropfen von 10 ccm Thionylchlorid in die siedende salzsaure Arsenlösung ließ sich bei Gegenwart von Bromkalium schon in einer Viertelstunde das Arsen völlig übertreiben. Das überschüssige Schwefeldioxyd wurde aus der Vorlagenflüssigkeit durch Kochen unter Rückfluß bei gleichzeitigem Einleiten von Kohlendioxyd verdrängt. Bei dieser Operation ballen sich die bei der Destillation abgeschiedenen geringen Schwefelmengen zusammen und lassen sich vor der Fällung des Arsens, die durch Schwefelwasserstoff bewirkt wird, leicht abfiltrieren.

Ähnlich wie Thionylchlorid wirkt auch Phosphortrichlorid, das bei genau gleicher Versuchsanordnung ebenfalls zur Verflüchtigung des Arsens benutzt werden kann. Die Reduktionswirkung ist jedoch nicht so energisch, so daß 25—30 ccm Phosphortrichlorid und eine  $\frac{3}{4}$ -stündige Destillation zur völligen Verflüchtigung des Arsens erforderlich sind. Zwar fällt bei Verwendung des Phosphortrichlorids das Verjagen des Schwefeldioxyds nach der Destillation weg und die Vorlageflüssigkeit kann direkt mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, dafür entsteht aber aus dem Phosphortrichlorid phosphorige Säure, die bei weiteren Trennungsoperationen oft störend wirkt. Die Verwendung des Phosphortrichlorids bleibt daher besser auf die Trennung des Arsens vom Antimon und Zinn beschränkt, während das Thionylchlorid eine weit ausgedehntere Verwendbarkeit besitzt. Denn mit diesem Reagens läßt sich das Arsen nicht nur vom Antimon und Zinn trennen, sondern auch von anderen Metallen der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammonium-Gruppe, wie Kupfer, Blei, Quecksilber und Eisen. Auch bei der Untersuchung von Arsenerzen kann, wie aus der später angeführten Analyse von Arsensulfid ersichtlich ist, dieses Verfahren gute Dienste leisten. Gegenüber den bisher üblichen Methoden hat diese Arbeitsweise den Vorteil voraus, daß sie rasch

geht, nur eine einfache Versuchsanordnung erfordert und doch zu genauen Resultaten führt.

Auch die Trennung von Antimon und Zinn untereinander sowie von anderen Elementen läßt sich durch Destillationsmethoden bewerkstelligen. Hier hat, abgesehen von den früheren Versuchen von Tookey<sup>1)</sup> und Clasen<sup>2)</sup>, schließlich Plato<sup>3)</sup> ein Verfahren gefunden, das wohl als das beste und sicherste zu bezeichnen ist. Während das Arsenchlorid aus stark salzsaurer Lösung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur abdestilliert, ist das Antimonchlorid erst bei 155—165° flüchtig. Das Zinn kann aber zurückgehalten werden durch Zusatz von Phosphorsäure, mit der es schwer flüchtige Zinnphosphorsäure-Verbindungen bildet. Soll dann das Zinn schließlich zur Trennung von anderen Elementen gleichfalls übergetrieben werden, so kann man die Wirkung der Phosphorsäure durch Einführung von Bromwasserstoff wieder aufheben. Plato verwendet als Lösungsmittel für die Antimon-Zinn-Mischung konz. Schwefelsäure, erhitzt auf 160° und destilliert dann unter kontinuierlichem Zutropfen von konz. Salzsäure das Antimon ab, wobei gleichzeitig ein Kohlendioxydstrom durch den Apparat geleitet wird, um regelmäßiges Sieden zu erreichen. Zur späteren Verflüchtigung des Zinns wird die Temperatur auf 180° gesteigert und eine gesättigte Lösung von Brom in konz. Salzsäure eingetropt; dabei durchstreicht an Stelle des Kohlendioxyds ein Strom von Schwefeldioxyd den Apparat, einerseits wieder zur Erzielung einer regelmäßigen Destillation, andererseits, um das Brom zu Bromwasserstoff zu reduzieren.

Bei unseren Versuchen suchten wir die Dauer der Destillation, die für jedes Element etwa 1½—2 Stunden beträgt, abzukürzen. In der Annahme, daß die Beschleunigung der Verflüchtigung, die der Bromwasserstoff bewirkt, bei den beiden Elementen vielleicht hinreichend verschieden sei, um eine Trennung zu gestatten, wurde schon bei der Destillation des Antimons Bromwasserstoffsäure eingeführt, um zunächst bei der tieferen Temperatur das Antimon zu verflüchtigen, während das Zinn durch die Phosphorsäure noch zurückgehalten werden sollte. Dabei zeigte sich jedoch, daß die verflüchtigende Wirkung des Bromwasserstoffs größer ist als die zurückhaltende der Phosphorsäure, und das Zinn ging teilweise mit dem Antimon zusammen über. Auf eine Vereinfachung der Trennung des Antimons vom Zinn mußte daher verzichtet werden. Dagegen erwies sich die beschleunigende Wirkung des Bromwasserstoffs als sehr vorteilhaft,

<sup>1)</sup> Soc. 15, 462; J. pr. [1] 88, 435. <sup>2)</sup> J. pr. [1] 92, 477.

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. 68, 26; Fr. 50, 641.

wenn es sich darum handelte, Antimon oder Zinn allein von anderen Elementen zu trennen. Der Bromwasserstoff wurde dabei anfänglich in der Weise eingebracht, daß man der eintropfenden Salzsäure Bromkalium zusetzte, das dann mit der im Kolben befindlichen Schwefelsäure reagierte. Da sich aber das Bromkalium in der konz. Salzsäure nur wenig löst, so wurde bei den späteren Versuchen der konz. Salzsäure ein Zehntel ihres Volumens konz. Bromwasserstoffsäure beigemischt. Beim Eintropfen dieses Gemisches läßt sich das Antimon bei etwa 160° schon in 20 Minuten in die Vorlage treiben und zwar auch in Anwesenheit von Nitraten, die ohne den Bromwasserstoff-Zusatz das Antimon, wahrscheinlich infolge der Überführung in die höhere Oxydationsstufe, teilweise zurückhalten. Es ist daher beim Zusatz von Bromwasserstoffsäure nicht unbedingt erforderlich, daß die zu trennenden Stoffe in rein schwefelsaurer Lösung vorliegen, sondern das Material kann auch in Salpetersäure gelöst werden. Natürlich kann bei Abwesenheit von Zinn auch der Zusatz von Phosphorsäure unterbleiben, da die Schwefelsäure allein genügt, um die zur Verflüchtigung nötige Temperatur von 160° zu erreichen. Zur Bestimmung des Antimons wurde die Vorlagen-Flüssigkeit meist mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Antimon als Antimontrisulfid gewogen, wobei das im experimentellen Teil beschriebene modifizierte Filterrohr sehr gute Dienste leistete.

Auch die Trennung des Zinns von anderen Elementen läßt sich bei Abwesenheit von Antimon sehr beschleunigen; denn wenn die Phosphorsäure weggelassen und mit Bromwasserstoff-Salzsäure-Gemisch destilliert wird, geht das Zinn ebenfalls bei etwa 160° in einer knappen halben Stunde über. Da bei der direkten Verwendung von Bromwasserstoffsäure kein Schwefeldioxyd mehr zur Reduktion des Broms erforderlich war, so wurde zuerst zur Regulierung des Siedens Kohlendioxyd eingeleitet und als sich zeigte, daß das Sieden auch ohne den Gasstrom ruhig vor sich geht, verzichtete man auch auf den Kohlendioxyd-Entwickler, so daß die Bestimmung in dem bei der Arsen- und Antimon-Destillation benutzten Apparat erfolgen kann. Die Trennung des Zinns von anderen Metallen durch Abdestillieren ist unter diesen Bedingungen nicht umständlicher als die einfacher erscheinende Abscheidung als Zinndioxyd mit Salpetersäure, da hierbei meist andere Metalle von dem Zinndioxyd eingeschlossen werden, so daß eine Soda-Schwefel-Schmelze zur Reinigung erforderlich ist, während bei dem Destillationsverfahren sofort eine völlige Trennung des Zinns von den nicht flüchtigen Bestandteilen erzielt wird.

Vom Quecksilber lassen sich, im Gegensatz zum Arsen, das Zinn und Antimon durch Destillation nicht trennen, da das Queck-

silber, das bei der Destillation mit Thionylchlorid wahrscheinlich infolge der Reduktion zu Calomel zurückblieb, bei 160° aus der salzsauen Lösung ebenfalls destilliert. Ob und wie weit sich dieses Verhalten zur Trennung des Quecksilbers von andern Elementen benutzen läßt, soll durch weitere Versuche noch festgestellt werden.

### Versuche<sup>1)</sup>.

#### Versuche mit Chlorwasserstoff und Bisulfit.

Als Destillationsgefäß diente ein Rundkolben von 300 ccm Inhalt, der mit einem zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung führte ein Glasrohr zum Einleiten des Gasstroms. Die zweite Bohrung hielt ein nach abwärts gebogenes Rohr, das mit einem Kühlmantel umgeben war und in einen Vorstoß mündete. Dieser Vorstoß ist wieder mit einem doppelt durchbohrten Kork, unmittelbar unter dem Kork endend, in einen als Vorlage dienenden, mit Wasser gefüllten und mit Eis gekühlten, kurzhalsigen Liter-Rundkolben eingesetzt. An diese Vorlage schließt sich mittels eines rechtwinklig gebogenen Rohres, das durch die zweite Bohrung des Korks führt, ein mit Wasser gefülltes Peligot-Rohr an. Diese Anordnung gewährt sowohl Schutz gegen Arsenverluste als auch gegen ein Zurücksteigen des Vorlageninhalts. Zur Ausführung der Bestimmung wird das Arseniat in den Destillierkolben gebracht und nach Zugabe von 1.5 g Bromkalium der Kolben bis zu einem Drittel seines Inhalts mit konz. Salzsäure beschickt. Dann wird das Einleitungsrohr am Destillierkolben an einen mit festem Natriumbisulfit gefüllten Trockenturm angeschlossen und dieser wieder mit einem Salzsäure-Entwickler verbunden. Der Chlorwasserstoffstrom setzt dann beim Passieren des Turms eine ausreichende Menge Schwefeldioxyd in Freiheit, so daß der von Rohmer angewandte Schwefeldioxyd-Entwickler entbehrlich wird. Im Verlauf einer Stunde ist alles Arsen in die Vorlage übergetrieben und kann als Trisulfid bestimmt werden.

0.1404 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ : 0.0961 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ . — 0.1794 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ : 0.1227 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ . — 0.1794 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ : 0.1226 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Ber. As 0.0584, 0.0747, 0.0747. Gef. As 0.0585, 0.0747, 0.0747.

#### Destillation mit Thionylchlorid.

Als Destilliergefäß wurde ein 300 ccm fassender, langhalsiger Rundkolben verwendet. Mittels eines doppelt durchbohrten Korks war er mit einem Tropftrichter und einem Ableitungsrohr versehen, das, da bei der lebhaften Reaktion ein einfacher Kühler nicht genügte,

<sup>1)</sup> Vergl. die demnächst erscheinende Dissertation von A. Riedemann.

in einen senkrecht gestellten Schlangenkühler führte. An den Schlangenkühler schloß sich die Vorlage, die wieder wie bei den früheren Versuchen mit einem Peligot-Rohr in Verbindung stand. Nach dem Einfüllen der salzsauren Lösung des Arseniates in den Destillierkolben wird das Volumen der Lösung mit konz. Salzsäure auf etwa die Hälfte des Kolbeninhaltes gebracht, 1.5 g Bromkalium als Katalysator zugesetzt und einige Siedesteinchen in den Kolben gegeben. Die Vorlage, für die keine Kühlung nötig ist, wird mit 300 ccm destillierten Wassers beschickt, und in das Peligot-Rohr bringt man so viel Wasser, daß ein Abschluß zustandekömmt. Nachdem man den Apparat auf Dichtigkeit geprüft hat, erhitzt man zum Sieden und läßt in die siedende Flüssigkeit langsam 10 ccm Thionylchlorid einfließen. Das Eintropfen des Thionylchlorids wird so geregelt, daß die Destillation gerade  $\frac{1}{2}$  Stunde dauert. Nach Beendigung der Destillation spült man Kühler und Kork gut ab, vereinigt den Inhalt des Peligot-Rohres mit dem der Vorlage, verdünnt auf etwa 700—800 ccm und erhitzt unter Rückfluß bei gleichzeitigem Einleiten eines lebhaften Kohlendioxydstroms zum Sieden. Nach höchstens  $\frac{1}{2}$  Stunde ist die Lösung wasserklar geworden, und der Schwefel hat sich zusammengeballt. Ein Geruch nach Schwefeldioxyd ist nicht mehr wahrzunehmen. Man unterbricht dann das Erhitzen, spült Kühler und Einleitungsrohr gut ab und filtriert durch ein Faltenfilter. Der abfiltrierte Schwefel wird mit heißem Wasser gewaschen, und aus dem Filtrat wird das Arsen als Trisulfid gefällt.

0.1502 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ : 0.1031 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ . — 0.1567 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ : 0.1077 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ . — 0.1571 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ : 0.1075 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ . — 0.1734 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ : 0.1186 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ . — 0.1551 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ : 0.1061 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Ber. As 0.0625, 0.0652, 0.0654, 0.0722, 0.0646.

Gef. » 0.0628, 0.0656, 0.0655, 0.0722, 0.0645.

#### Destillation mit Phosphortrichlorid.

Die Destillation wurde genau in der gleichen Weise wie beim Thionylchlorid ausgeführt, nur ließ man 25 ccm Phosphortrichlorid im Laufe von 45 Minuten eintropfen. Die Fällung des übergetriebenen Arsens durch Schwefelwasserstoff kann sofort nach der Destillation ohne vorheriges Kochen erfolgen, da ja kein Schwefeldioxyd oder Schwefel zu beseitigen ist.

0.1356 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ : 0.0927 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ . — 0.1990 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ : 0.1358 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Ber. As 0.0564, 0.0828. Gef. As 0.0565, 0.0827.

## Trennungen.

**Arsen von Antimon:** Getrennt wurde ein Gemisch von Monokaliumarsenat und Antimontrioxyd. Die salzsaure Lösung wurde zum Sieden erhitzt und (10 ccm) Thionylchlorid eingetropft. Nach der Destillation wird das Arsen, wie oben beschrieben, als Trisulfid gefällt und bestimmt. Der Destillationsrückstand wird zur Beseitigung von Schwefel und Schwefeldioxyd unter Rückfluß und Einleiten von Kohlendioxyd  $\frac{1}{2}$  Std. gekocht und durch ein Faltenfilter filtriert. Dann wird das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Tetroxyd gewogen.

0.1628 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , 0.1120 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ : 0.1112 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 0.1180 g  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . — 0.1907 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , 0.1577 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ : 0.1307 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 0.1666 g  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ .

Ber. As 0.0678, 0.0794 g; Sb 0.0934, 0.1315 g.

Gef. » 0.0677, 0.0796 »; » 0.0932, 0.1316 ».

**Arsen von Zinn:** Als Ausgangsmaterial dienten Monokaliumarsenat und Piksalz. Nach dem Abdestillieren des Arsens wurde der Rückstand zur Beseitigung des Schwefeldioxyds gekocht und mit Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Dann neutralisierte man nahezu mit starkem Ammoniak, worauf das Zinn als Zinndisulfid gefällt und als Zinndioxyd gewogen wurde.

0.1388 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , 0.1141 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ : 0.0947 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 0.0470 g  $\text{SnO}_2$ . — 0.1652 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , 0.1080 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ : 0.1130 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 0.0444 g  $\text{SnO}_2$ .

Ber. As 0.0578, 0.0688 g; Sn 0.0369, 0.0349 g.

Gef. » 0.0577, 0.0688 »; » 0.0370, 0.0350 ».

**Arsen von Kupfer:** Gewogene Mengen von Monokaliumarsenat und Kupfersulfat wurden, in konz. Salzsäure gelöst, in den Destillierkolben gegeben und wie oben mit Thionylchlorid destilliert. Nach der Beendigung der Destillation und nach dem Vertreiben des Schwefeldioxyds aus Destillat und Rückstand wurde im ersteren das Arsen als Arsentrisulfid, im letzteren das Kupfer als Cuprosulfid bestimmt.

0.1533 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , 0.1046 g  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ : 0.1047 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 0.0333 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ . — 0.1447 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , 0.1032 g  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ : 0.0991 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 0.0328 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Ber. As 0.0638, 0.0602 g; Cu 0.0266, 0.0263 g.

Gef. » 0.0638, 0.0604 »; » 0.0266, 0.0262 ».

**Arsen von Blei:** Monokaliumarsenat und Bleinitrat werden in gleicher Weise mit 10 ccm Thionylchlorid destilliert. Nach Vertreibung des Schwefeldioxyds wird das Arsen als Trisulfid, das Blei als Bleisulfat bestimmt.



0.1433 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , 0.1552 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ : 0.0982 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 0.1420 g  $\text{PbSO}_4$ . — 0.1568 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , 0.1484 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ : 0.1073 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 0.1357 g  $\text{PbSO}_4$ .

Ber. As 0.0596, 0.0653 g; Pb 0.0971, 0.0927 g.

Gef. » 0.0598, 0.0654 »; » 0.0970, 0.0927 ».

**Arsen von Quecksilber:** Eine stark salzsaure Lösung von Monokaliumarsenat und Quecksilberchlorid wurde mit 10 ccm Thionylchlorid destilliert. Rückstand und Destillat wurden wie gewöhnlich aufgearbeitet. Beide Elemente wurden als Sulfide bestimmt.

0.1650 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , 0.1013 g  $\text{HgCl}_2$ : 0.1128 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 0.0869 g  $\text{HgS}$ . — 0.1364 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , 0.1109 g  $\text{HgCl}_2$ : 0.0930 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 0.0952 g  $\text{HgS}$ .

Ber. As 0.0687, 0.0568 g; Hg 0.0748, 0.0819 g.

Gef. » 0.0687, 0.0567 »; » 0.0749, 0.0821 ».

**Arsen von Eisen:** Um zu zeigen, daß sich das Arsen nach dieser Methode auch von Elementen der Schwefelammonium-Gruppe trennen läßt, wurde ein Gemisch von Monokaliumarsenat und Eisenchlorid mit 10 ccm Thionylchlorid  $\frac{1}{2}$  Std. destilliert. Das übergetriebene Arsen wurde als Sulfid bestimmt, das Eisen im Rückstand mit Ammoniak gefällt und als Oxyd gewogen.

0.1422 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , 0.0986 g  $\text{FeCl}_3$ : 0.0975 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 0.0485 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.1533 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , 0.1387 g  $\text{FeCl}_3$ : 0.1052 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 0.0681 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Ber. As 0.0592, 0.0638 g; Fe 0.0340, 0.0478 g.

Gef. » 0.0594, 0.0641 »; » 0.0339, 0.0476 ».

**Bestimmung von Arsen und Eisen im Arsenkies:** Der fein gepulverte Kies wurde mit rauchender Salpetersäure behandelt und der dabei ausgeschiedene Schwefel mit einem Tropfen Brom oxydiert. Nachdem sich bis auf kleine Mengen Gangart alles gelöst hatte, wurde der Kolben bis zur Hälfte mit konz. Salzsäure aufgefüllt, und dann destillierte man  $\frac{1}{2}$  Std. unter Zutropfen von 10 ccm Thionylchlorid, wobei zuerst Bromdämpfe und nitrose Gase auftraten, die eine Rotfärbung der Vorlageflüssigkeit verursachten. Nach Beendigung der Destillation wurde zunächst das Schwefeldioxyd aus Destillat und Rückstand vertrieben, worauf man nach dem Filtrieren die beiden Elemente als  $\text{As}_2\text{S}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bestimmte.

0.1517 g Arsenkies: 0.1049 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 0.0744 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.1684 g Arsenkies: 0.1169 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 0.0821 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Gef. As 42.12, Fe 34.30 %.

» » 42.28, » 34.10 ».

**Trennung von Antimon und Kupfer:** Zur Destillation benutzt man einen 150 ccm fassenden Fraktionierkolben, der durch einen zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen wird, dessen eine

Bohrung ein bis auf den Boden des Gefäßes reichendes Thermometer trägt. Durch die zweite Bohrung geht ein ebenfalls bis zum Gefäßboden reichender Tropftrichter, der oberhalb des Stopfens zur Seite gebogen ist, um für das Thermometer Platz zu lassen. Muß in einem Gasstrom destilliert werden, so wird der Tropftrichter durch ein ebenfalls bis zum Kolbenboden reichendes Rohr ersetzt, das oben zu einem kleinen Vorstoß erweitert ist, an den ein kurzes Rohrstück seitlich angesetzt ist. In den Vorstoß kann dann der Tropftrichter eingesetzt werden, während der seitliche Ansatz zum Einleiten des Gases dient. An das Abflußrohr des Fraktionierkolbens schließen sich dann Kühler und Vorlage wie beim Arsen-Destillationsapparat an.

Zur Trennung wird der Destillationskolben mit einem Gemisch von 6 ccm konz. Schwefelsäure und 7 ccm Phosphorsäure vom spez. Gewicht 1.78 beschickt. Die Vorlage enthält 50–75 ccm konz. Salzsäure, das Peligot-Rohr soviel Wasser, daß eben Abschluß zustandekommt. Antimontrioxyd und Kupfervitriol werden, in 10 ccm Salzsäure gelöst, quantitativ zu dem im Kolben befindlichen Säuregemisch gebracht, worauf man auf 160° erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, läßt man durch den Tropftrichter etwa 20 ccm eines Gemisches aus 10 Raumteilen konz. Salzsäure und 1 Raumteil konz. Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.78) zutropfen, wobei die Geschwindigkeit des Eintropfens so geregelt wird, daß die Temperatur sich nicht ändert. Nach  $\frac{1}{2}$  Std. ist alles Antimon übergetrieben. Das Kupfer im Rückstand wird nach dem Verdünnen mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Sulfür gewogen. Das Destillat wird ebenfalls mit Wasser auf 600–800 ccm verdünnt, worauf das Antimon als Trisulfid gefällt wird.

Bei der Bestimmung des Antimons als Trisulfid haben wir eine Filtriervorrichtung benutzt, die gegenüber dem meist üblichen Modell wesentliche Vorteile bietet. Das aus schwer schmelzbarem Glas hergestellte Filterrohr hatte in seinem oberen Teil die Gestalt etwa eines Gooch-Tiegels, und war mit einem eingeschliffenen, fast capillar durchbohrten Deckel verschließbar, während es nach unten schroff in ein 3–4 mm weites Abflußrohr überging, so daß eine Porzellan-Siebplatte mit Asbestpolster eingelegt werden konnte, Fig. 1. In ein solches bei 100° getrocknetes und gewogenes Rohr wird der Sulfid-Niederschlag filtriert, erst mit 5-proz., schwefelwasserstoffhaltiger Ammonnitratlösung, dann einmal mit Alkohol und zweimal mit Äther gewaschen. Dann wird das Rohr mit dem Schliffstück verschlossen, scharf abgesaugt und  $\frac{1}{4}$  Std. im Trockenschrank bei 100° getrocknet. Hiernach wird das vorgetrocknete Rohr fast wagerecht, nur etwas schräg nach oben gerichtet, mit dem Deckel verschlossen

eingeklammert, worauf man einen trockenen, luftfreien Kohlendioxydstrom durch das Abflußrohr einleitet. Ist die Luft verdrängt, so

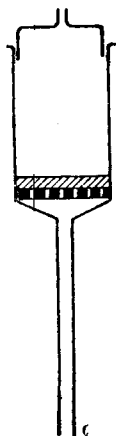


Fig. 1.

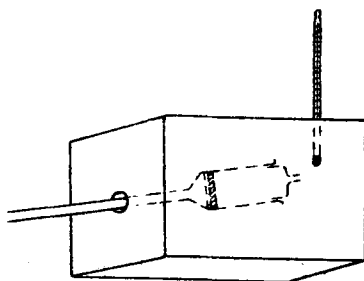


Fig. 2.

umgibt man das Rohr an seinem oberen Teil mit einem aus Asbestpappe zusammengefalzten Heizmantel, in den ein Thermometer eingesetzt ist, Fig. 2, und erhitzt während einer Stunde auf etwa 250°. Nach halbstündigem Erkalten im Exsiccator kann dann gewogen werden.

0.1662 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.1534 g  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  : 0.1937 g  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 0.0487 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Ber. Sb 0.1385, Cu 0.0391 g.

Gef. „ 0.1383, „ 0.0389 „.

Antimon von Blei: Der Destillationskolben wird, wie oben, mit dem Schwefelsäure-Phosphorsäure-Gemisch beschickt. Dann werden Antimontrioxyd und Bleinitrat, in 10 ccm Salzsäure gelöst, zugegeben, auf 160° erhitzt und unter Zutropfen von 20 ccm der Mischung aus Salzsäure und Bromwasserstoffsäure destilliert. Falls der Niederschlag von Bleisulfat, der sich beim Einbringen der Substanz gebildet hat, bei der Destillation stößt, leitet man einen Kohlendioxydstrom durch den Apparat. Nach halbstündiger Destillation ist das Antimon in die wie oben gefüllte Vorlage übergegangen. Es wird nach dem Verdünnen auf 600 ccm mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Trisulfid bestimmt. Der Rückstand wird eingedampft, im Luftbade bis zum Auftreten von Schwefelsäure-Dämpfen erhitzt und das Blei wie üblich als Bleisulfat gewogen.

0.1560 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.1598 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ : 0.1819 g  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 0.1461 g  $\text{PbSO}_4$ .

Ber. Sb 0.1300, Pb 0.1000.

Gef. » 0.1299, » 0.0998.

**Zinn von Kupfer.** Die Trennung wurde im gleichen Apparat und mit derselben Vorlagefüllung ausgeführt, wie die Antimon-Destillationen. Pinksalz und Kupfervitriol wurden im Destillierkolben in einigen ccm konz. Salzsäure gelöst. Dann wurden 12 ccm konz. Schwefelsäure langsam zugegeben und nach Verbindung mit dem Kühler auf  $160^\circ$  erhitzt. Bei tropfenweiser Zugabe von 20 ccm Salzsäure-Bromwasserstoffsäure-Gemisch destilliert man  $\frac{1}{2}$  Stunde, worauf in der Vorlage nach dem Verdünnen das Zinn mit Schwefelwasserstoff als Zinnsulfid gefällt und nach Überführung in Zindioxyd gewogen wurde. Das Kupfer wurde mit Natronlauge gefällt und als Cuprioxyd bestimmt.

0.1394 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ , 0.1133 g  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ : 0.0572 g  $\text{SnO}_2$ , 0.0362 g  $\text{CuO}$ . — 0.1481 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ , 0.1290 g  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ : 0.0611 g  $\text{SnO}_2$ , 0.0413 g  $\text{CuO}$ .

Ber. Sn 0.0451, 0.0479 g, Cu 0.0288, 0.0328 g.

Gef. » 0.0451, 0.0482 g, » 0.0289, 0.0330 g.

**Zinn von Blei.** Pinksalz mit Bleinitrat wurden im Destillierkolben in konz. Salzsäure gelöst und mit 12 ccm konz. Schwefelsäure, die nach der Verbindung des Destillierkolbens mit dem Kühler durch den Tropftrichter langsam zufließ, versetzt. Im übrigen verfuhr man genau in derselben Weise, wie bei der Trennung von Antimon und Blei.

0.1490 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ , 0.1636 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ : 0.0609 g  $\text{SnO}_2$ , 0.1493 g  $\text{PbSO}_4$ . — 0.1245 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ , 0.1408 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ : 0.0512 g  $\text{SnO}_2$ , 0.1291 g  $\text{PbSO}_4$ .

Ber. Sn 0.0482, 0.0403 g, Pb 0.1023, 0.0881 g.

Gef. » 0.0480, 0.0404 g, » 0.1020, 0.0882 g.

**Analyse einer Bronze.** Die qualitative Analyse ergab, daß die Bronze neben Kupfer und Zinn auch noch Blei enthielt. Eisen war gleichfalls vorhanden, jedoch in so geringen Mengen, daß von einer Bestimmung abgesehen wurde. Das fein zerfeilte Material wurde im Destillierkolben in konz. Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salpetersäure durch mäßiges Erwärmen gelöst. Nachdem die Lösung abgekühlt und der Destillierkolben mit dem Kühler verbunden war, ließ man durch den Tropftrichter 12 ccm konz. Schwefelsäure langsam zufließen, wobei sich ein Niederschlag bildete, der sich beim Erhitzen wieder auflöste. Sobald die Temperatur von  $160^\circ$  erreicht war, wurden 20 ccm des Gemisches von Salzsäure und Bromwasserstoffsäure im Verlauf von  $\frac{1}{2}$  Stunde eingetropt und wie

gewöhnlich destilliert. Das Zinn wurde als Sulfid gefällt und als Dioxyd gewogen. Das Blei wurde als Sulfat abgeschieden, danach das Kupfer mit Natronlauge gefällt und als Oxyd gewogen.

0.2400 g Bronze: 0.0193 g  $\text{SnO}_2$ , 0.2462 g  $\text{CuO}$ , 0.0356 g  $\text{PbSO}_4$ . —  
0.2564 g Bronze: 0.0208 g  $\text{SnO}_2$ , 0.2636 g  $\text{CuO}$ , 0.0383 g  $\text{PbSO}_4$ .

Gef. Sn 6.34, Cu 81.96, Pb 10.13 = 98.43 %.

» » 6.39, » 82.14, » 10.20 = 98.73 »

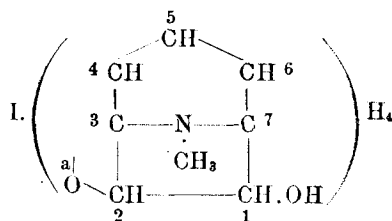
Marburg, Chemisches Institut.

### 218. Kurt Heß: Die Aufspaltung des Scopolins durch den Hofmannschen Abbau und die Aufklärung der Konstitution des Scopolins (IV. Mitteilung über das Scopolin).

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 11. August 1919.)

In der letzten Mitteilung<sup>1)</sup> habe ich das Hydro-scopolin durch Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium in das Tropan übergeführt und dadurch den Anschluß des Scopolamins an die Alkaloide der Tropareihe sichergestellt. Die Konstitution des Scopolins war bis auf die Anordnung des ätherartig gebundenen Sauerstoffatoms festgelegt. Durch Formel (I.) habe ich dieser Erkenntnis in der letzten Mitteilung Ausdruck gegeben.



Durch Oxydation der Anlagerungsprodukte der Halogenwasserstoffsäuren an Scopolin hoffte ich ursprünglich, die Frage nach der Bindung des ätherartigen Sauerstoffatoms behandeln zu können, denn es waren dabei halogenierte Hexahydro-lutidinsäuren zu erwarten, analog dem Abbau des Hydro-scopolins zur *N*-Methyl-hexahydro-lutidinsäure. Oxydationsversuche in dieser Richtung hatten aber zu ganz

<sup>1)</sup> B. 51, 1008 [1918]; vergl. auch meine Bemerkungen zu einer Erwiderung E. Schmidts im Anhang dieser Arbeit. Die zur Ausführung dieser Arbeit benötigten Mittel wurden mir von der Commission van het van 't Hoff-Fonds zur Verfügung gestellt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.