

Nachweis von Arsen in Gegenwart von Antimon.

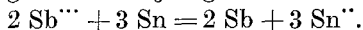
Von

N. A. Tananaeff und W. D. Ponomarjeff¹⁾.

[Eingegangen am 18. Januar 1935.]

Die Potentialwerte für AsH_3/As und SbH_3/Sb sind uns wohl unbekannt, doch besitzt zweifellos AsH_3 einen höheren Reduktionswert als SbH_3 . Die Eigenschaften beider Wasserstoffverbindungen stehen sich jedoch so nah, daß die Frage des Nachweises und der Bestimmung des Arsens neben Antimon, die sich auf die Flüchtigkeit seiner Wasserstoffverbindung gründen, bis jetzt nicht entschieden ist.

Man kann aber zur Lösung dieser Frage gelangen, wenn man ein Metall zur Reduktion anwendet, welches aus der Lösung des Antimonions das Antimon nur in metallischer Form abscheidet, aber nicht als SbH_3 , wobei das Arsen, welches leichter Wasserstoffverbindungen eingeht, als AsH_3 ausgeschieden wird. Unsere Annahme, daß ein solches Metall Zinn sein könnte, erwies sich als richtig, denn unsere Versuche bewiesen, daß sowohl in der Kälte als auch beim Kochen dasselbe nur mit Antimon nachfolgende Reaktion gibt; während Arsen unter den genannten Bedingungen als AsH_3 abgeschieden wird.



Wir stellten uns die Aufgabe, die Empfindlichkeit des Arsennachweises festzustellen und die technischen Einzelheiten des Verfahrens auszuarbeiten. Dazu verwendeten wir Zinnfolie in saurer Lösung und benutzten ein Kölbchen von 10 *ccm* Inhalt.

Zu 0,5 *ccm* und weniger der zu untersuchenden Lösung im Kölbchen fügt man etwa 0,5 *ccm* verdünnter Salzsäure (1:1) zu, von der man sich etwa 2 *ccm* herstellt, und gibt einige Stückchen zusammengepreßter Zinnfolie in die Lösung. Dann verschließt man das Kölbchen mit einem Korkstopfen, durch welchen ein Glasrohr geht, und stellt es zum Erwärmen auf ein Drahtnetz. Man erwärmt mit kleiner Flamme und gibt noch vorher in das Glasrohr in Abständen von 0,3—0,5 *cm* Scheibchen von Filtrierpapier, die man mit Sublimatlösung befeuchtet hat. Nach kurzer Zeit beginnt die Zinnfolie sich in der salzsauren Lösung aufzulösen. Wenn Arsen zugegen ist, färbt sich das Filtrierpapier an den befeuchteten Stellen gelb. Je nach dem Arsengehalt ist auch die Färbung des Sublimatpapiers verschieden und wechselt danach von Gelb bis zu Schwarzbraun mit metallischem Glanz.

Die ganze Reaktion nimmt nicht mehr als 2 Minuten in Anspruch.

Zu bemerken wäre noch, daß die Erwärmung nicht bis zum heftigen Kochen der Lösung gesteigert werden darf, da sonst die

¹⁾ Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio.

ausströmenden Wasserdämpfe die für Arsen charakteristische Farbe des Sublimatpapiers verändern können. Es empfiehlt sich, zuerst einige Vorversuche auszuführen, um sich mit den Färbungen bekannt zu machen. Man muß zuerst vor allem einen Blindversuch mit den Reagenzien anstellen, welche natürlich vollkommen arsenfrei sein müssen.

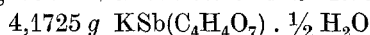
Mit Hilfe der verschiedenen Färbungen von Bläßgelb (bei 0,05 *ccm*, die 0,0075 *mg* metallisches Arsen enthalten) bis Schwarzbraun (bei 0,05 *ccm* gesättigter Natriumarsenitlösung) läßt sich annähernd der Arsengehalt der zu untersuchenden Lösung feststellen (grobe Colorimetrie). Zu den Versuchen benutzten wir folgende Präparate:

1. Eine Lösung von 0,1237 *g* Arsentrioxid in 25 *ccm* Kalilauge, von welcher 1 *ccm* mit Wasser auf 25 *ccm* verdünnt wurde. Ihr Gehalt an metallischem Arsen in 1 *ccm* betrug demnach

$$\frac{\text{As}_2\text{O}_3}{2 \text{ As}} = \frac{0,1237 \cdot 149,92}{197,92 \cdot 25^2} = 0,00014992 \text{ g.}$$

In 0,1 *ccm* derselben waren demnach 0,015 *mg* metallisches Arsen enthalten.

2. Eine Lösung von Brechweinstein in Salzsäure.



wurden in 25 *ccm* Salzsäure gelöst; der Gehalt an metallischem Antimon in 1 *ccm* war demnach:

$$\frac{\text{KSb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_7) \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}}{\text{Sb}} = \frac{4,1725 \cdot 121,76}{333,8 \cdot 25} = 0,059696 \text{ g}$$

oder 59,696 *mg*.

3. Zinnfolie (Kahlbaum).

4. Salzsäure (D 1,19) mit Wasser 1:1 verdünnt.

5. Gesättigte Sublimatlösung.

Die folgende Tabelle zeigt die bei Kontrollversuchen in Gegenwart von Antimon erhaltenen Resultate:

Nr.	Arsen- lösung <i>ccm</i>	Met. Arsen <i>mg</i>	Antimon- lösung <i>ccm</i>	Met. Antimon <i>mg</i>	Verhältnis As:Sb	Resultate
1	—	—	1,0	59,7	—	kein Arsen
2	0,1	0,015	0,5	29,85	1:2000	positiv
3	0,1	0,015	1,5	89,54	1:6000	positiv
4	—	—	1,0	59,7	—	kein Arsen
5	0,1	0,015	2,0	119,39	1:8000	positiv
6	0,1	0,015	2,5	149,2	1:10000	schwach pos.
7	—	—	1,0	59,7	—	kein Arsen

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß die Empfindlichkeit der Reaktion in Gegenwart von Antimon 1:10000, d. h. 0,01% beträgt.

Die Möglichkeit, Arsen in Gegenwart von Antimon nachzuweisen, gestattet es, Arsenzusätze in Antimon zu erkennen. Wir nahmen hierzu technisches Antimon, lösten es in Königswasser, dampften es vorsichtig zur Trockne ein und lösten den Trockenrückstand in Salzsäure. 0,5 ccm der salzsauren Lösung benutzten wir dann zu der oben beschriebenen Reaktion. Bei hohen Antimongehalten scheidet sich metallisches Antimon als schwarzes Pulver auf der Zinnfolie ab und erschwert dadurch die Bildung von Wasserstoff, welcher in statu nascendi zur Bildung des Arsenwasserstoffs notwendig ist. In solchen Fällen muß man unbedingt größere Mengen Zinnfolie anwenden, deren Oberfläche man durch Zusammendrücken vergrößert. Bei dieser Arbeitsweise wird in keinem Falle Antimonwasserstoff gebildet, sondern alles Antimon als Metall abgeschieden, während der Arsennachweis durch den in statu nascendi entwickelten Wasserstoff gelingt. Es soll weiterhin versucht werden, die obige Reaktion zur quantitativen Bestimmung von Arsen und Antimon auszubauen.

Wir haben außerdem versucht, die Zinnfolie durch reduziertes Eisen zu ersetzen, doch erhielten wir dabei schlechtere Resultate, die wohl auf dem Gehalt des Eisens an Carbid und Arsen beruhten.

Bei Verwendung von reinem Elektrolyteisen dürften die Resultate nicht schlechter ausfallen als mit Zinnfolie.

An Stelle eines Kölbchens kann man auch ein Reagensglas mit gut schließendem Korkstopfen und Gasableitungsrohr benutzen.

Kiew, Laboratorium für analytische Chemie des Kiewer Instituts für Industrie.

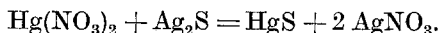
Maßanalytische Bestimmung von Sublimat mit Hilfe von Bleisulfid.

Von

N. A. Tananaeff und W. D. Ponomarjeff¹⁾.

[Eingegangen am 18. Januar 1935.]

In einer früheren Arbeit haben N. A. Tananaeff und N. W. Junitz-kaja²⁾ nachgewiesen, daß Silbersulfid, als feste Phase, ausgezeichnet zur Trennung und zum Nachweis von Hg⁺⁺-Ion angewendet werden kann. Man kann damit Quecksilber in Gegenwart aller anderen Kationen noch in 0,002 n-Lösung nachweisen. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



¹⁾ Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio. — ²⁾ Diese Ztschrft. 98, 334 (1934).