

# CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Helder).

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

*Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 124.*

Nr. 35.

Amsterdam, 31 Augustus 1907.

4<sup>e</sup> Jaargang.

INHOUD: Dr. N. SCHOORL, Bijdragen tot de microchemische Analyse. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalia, vacatures, industrieele mededeelingen, enz. — Chem. Jaarboekje 1907-'08. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Vraag en aanbod. — Ingekomen verhandelingen. — Correspondentie.

## Bijdragen tot de microchemische Analyse,

DOOR

N. SCHOORL.

### III. DE GROEP DER „ZURE SULFIDEN” (As, Sb, Sn).

Voor de afzondering van de zure sulfiden (van As, Sb, Sn), aanvankelijk gemengd met de basische sulfiden (van Hg, Pb, Bi, Cu, Cd) wordt, zooals gebruikelijk is, het filtraat van de vorige groep — waarin HCl geen neerslag meer mag geven — gemengd met de waschwaters en, zoo noodig, na behoorlijke verdunning, aan behandeling met zwavelwaterstof onderworpen.

Ik wil er hier op wijzen dat de volledigheid van de precipitatie van deze in zoutzuur zoogenaamd onoplosbare sulfiden geheel afhangt van den zuurgraad van de vloeistof, aangezien het verschil in oplosbaarheid dezer sulfiden (van As, Sb, Sn; Hg, Pb, Bi, Cu en Cd) met die van de volgende groep (Co, Ni, Zn, Fe, Mn) geen absoluut maar een gradueel verschil is, waarop vooral door OSTWALD <sup>1)</sup> de aandacht is gevestigd. De moeilijkheid om de juiste zuurconcentratie bij de behandeling met H<sub>2</sub>S in acht te nemen geldt met name voor lood en kadmium eenerzijds, en zink anderzijds, doordien de eerste in te sterk zure vloeistof geheel of gedeeltelijk in oplossing blijven, het

<sup>1)</sup> OSTWALD, Grundlagen der analytischen Chemie, 3<sup>e</sup> dr., bl. 151.

laatste in te zwak zure vloeistof geheel of gedeeltelijk kan medeprecipiteeren. Bekend is dat bij de quantitative analyse volledige scheiding zelfs van koper (dat zooveel vollediger neerslaat uit zure vloeistof) en zink niet door ééne precipitatie met  $H_2S$  bereikbaar is. Men heeft er dus ook bij de qualitative analyse op te rekenen dat o.a. sporen zink mogelijk in het sulfideneerslag worden aangetroffen en overigens de zuurconcentratie zoo zorgvuldig mogelijk te regelen. NOYES <sup>1)</sup> acht hiervoor eene zuurconcentratie van 1% HCl (dus ongeveer  $\frac{1}{4}$  N) de meest geschikte. Naar mijne ondervinding <sup>2)</sup> is een lagere zuurconcentratie, nl. van  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$  N (dus ong. 0,4—0,2% HCl) meer gewenscht, welke men eenvoudig op congopapier kan controleren, daar dit bij genoemde zuurconcentratie niet blauwgroen gekleurd wordt maar naar het violet zweemend blauw met een min of meer breede neutrale diffusie-zône. Natuurlijk heeft men tijdens de behandeling met  $H_2S$  (waarbij HCl kan verbruikt worden, bijv. bij de aanwezigheid van ferrizout of van arseenzure, chroomzure of mangaanzure zouten, die gereduceerd worden) te letten op het handhaven van deze zuurconcentratie.

Behalve de genoemde sulfiden kan door de behandeling met zwavelwaterstof ook ferrooxalaat neerslaan, dat in koud verdund zoutzuur weinig oplosbaar is en door de reductie van eerst aanwezig ferrizout tot ferrozout in oxaalzuur bevattende oplossing kan optreden.

Bovendien bestaat hier ook mogelijkheid op de precipitatie van bariumsulfaat en strontiumsulfaat, indien bij de behandeling met  $H_2S$  hieruit  $H_2SO_4$  gevormd kan worden, hetgeen volgens NOYES <sup>3)</sup> speciaal het geval is bij aanwezigheid van ijzer, dat deze oxydatie katalytisch bevordert.

De scheiding van de „zure sulfiden” (van As, Sb, Sn) van de „basische sulfiden” (van Hg, Bi, Pb, Cu, Cd), die gewoonlijk wordt uitgevoerd door te digereeren met geel zwavelammonium (polysulfide),

1) A. A. NOYES en W. C. BRAY, A system of qual. anal. for the common elements. *Journal of Amer. chem. Soc.*, 1907, bl. 160—161.

2) Speciaal voor de volledige precipitatie van Pb en Cd is een geringere zuurconcentratie noodig. Zoo bleek in N. zoutzure oplossing zelfs 10 m.G. lood per L. geen kleuring meer te geven met  $H_2S$ , terwijl de grens van aantoonbaarheid in  $\frac{1}{20}$  N. HCl bij 1 m.G. Pb per L gelegen was. Voor kadmium zijn de verhoudingen nog ongunstiger. Aan den anderen kant wordt in  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$  N. zoutzure oplossing zink zelve door  $H_2S$  in het geheel niet geprecipiteerd, maar toch is men ook dan niet gevrijwaard voor het optreden van dit metaal in het sulfideneerslag, daar het door de andere sulfiden (o.a. van koper) toch gedeeltelijk in de precipitatie kan worden meegesleept.

3) A. A. NOYES en W. C. BRAY, l. c., bl. 162.

is evenmin geheel volkomen. Door RÖSSING<sup>1)</sup> is aangetoond dat sporen CuS door geel zwavelammonium mede in oplossing gaan (als  $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}_2\text{S}_7$ ) en door NOYES<sup>2)</sup> is er op gewezen dat stannosulfide gedeeltelijk onopgelost kan achterblijven en dan ten slotte als  $\text{SnO}_2$  bij het later af te scheiden HgS terecht kan komen.

Aan deze beide onvolkomenheden moet ik helaas nog eene toevoegen, die ik zeer stellig heb kunnen constateeren, namelijk de zeer merkbare oplosbaarheid van kwiksulfide in zwavelammonium (evenals dat bekend is in zwavelnatrium) en wel, iets beter in kleurloos dan in geel zwavelammonium.

Het eerste bezwaar kan, indien de aanwezigheid van stannosulfide is uitgesloten, wel ondervangen worden door gebruik van kleurloos zwavelammonium. Dit is het geval indien het gezamenlijk sulfiden-neerslag zuiver geel van kleur was of ook indien men vóór de behandeling met  $\text{H}_2\text{S}$  heeft gezorgd voor de oxydatie van het tin tot stannizout, zooals bijv. op eenvoudige wijze mogelijk is door oxydatie der zoutzure oplossing met salpeterzuur of kaliumchloraat (het laatste bij de behandeling van alliages volgens RÖSSING, l.c.)

Is dit niet het geval, dan heeft men te rekenen op het voorkomen van sporen koper in de „zure sulfiden”. En in ieder geval kunnen kleine hoeveelheden kwiksulfide daarin voorkomen.

Het tweede bezwaar — de onvolledige uittrekking van tin als ammoniumsulfostannaat — is volgens OSTWALD<sup>3)</sup> het gevolg van het feit dat de sulfureering van het stannosulfide, ook bij zwakke verwarming met geel zwavelammonium, een tijdreactie is, waaraan tegemoet gekomen kan worden door het uittrekken met versch zwavelammonium te herhalen. Toch is het wellicht niet onmogelijk dat dan resten van het tinsulfide door de „basische sulfiden” worden teruggehouden.

Bij de afscheiding van de „zure sulfiden” uit hunne oplossing in geel zwavelammonium door aanzuring met zoutzuur heeft men er

1) RÖSSING, *Zeitschr. f. anal. Chemie*, 41, 1902, bl. 1–11.

De opmerking van RÖSSING betreft eigenlijk het sulfokoperzuur natriumzout ( $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{S}_7$ ). Ik heb mij overtuigd, dat hetzelfde evengoed geldt voor het zwavelammonium, nl. dat het kopersulfide in het kleurlooze (monosulfide) onoplosbaar is en alleen oplosbaar in het gele (polysulfide) en wel des te gemakkelijker, naarmate het hooger geel gekleurd is. Het in oplossing gaan berust dus alleen op de vorming van het hexasulfide, onafhankelijk van den aard van het alkalisulfide. Daarom doet men m.i. nog beter bij de scheiding der metalen van de zwavelwaterstofgroep, na oxydatie van het tin, alleen kleurloos zwavelammonium te gebruiken.

2) A. A. NOYES, en W. C. BRAY, l. c., bl. 161.

3) OSTWALD, *Grundl. der analyt. Chem.*, 3e dr., bl. 167.

op te letten dat allereerst een neerslag van witte zwavel optreedt door ontleding der polysulfiden en dat daarna de sulfozouten ontleed worden, die een geel tot oranje gekleurd precipitaat doen ontstaan; men controleere daarom steeds de zure reactie na deze bewerking op lakmoespapier. Aan den anderen kant zij men voorzichtig met de toevoeging van een overdreven groote overmaat zoutzuur, daar hierdoor, zelfs in de koude, eventueel aanwezig tinsulfide weder geheel of gedeeltelijk kan worden opgelost en dan voor de analyse verloren gaat, daar het filtraat van dit sulfideneerslag gewoonlijk zonder nader onderzoek wordt verwijderd. Om dezelfde reden worde de ontleding der oplossing van de sulfozouten niet dan na algeheele afkoeling dezer oplossing uitgevoerd.

Het uitgewasschen neerslag der „zure sulfiden” ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - $\text{S}_5$  en  $\text{SnS}_2$ ), gemengd met zwavel en mogelijk met sporen  $\text{CuS}$  en  $\text{HgS}$ ), is geschikt om aan microchemische analyse te worden onderworpen. Alvorens den hiertoe aan te wenden gang te bespreken wil ik eenige opmerkingen maken over de hier meest geschikte reacties.

#### Reacties op Arsenicum.

a. De precipitatie van  $\text{As}_2\text{O}_3$  (BEHRENS, *Anleitung*, 2e dr., bl. 112) is in eenige gevallen zeer bruikbaar: zoo bij identificatie (onderscheiding van antimoon) van arsenicum, dat volgens de methode van MARSH is afgescheiden, en van de arseen-tin-verbinding, welke de BETTENDORF'sche proef oplevert (onderscheiding van seleen en telluur, die zich eveneens afscheiden).

Essentieel is bij deze reactie de toepassing van salpeterzuur om de oplossing van het alkaliarseniet te ontleden. Terwijl eene verdunde waterige oplossing van  $\text{As}_2\text{O}_3$  bij indroging op het voorwerpglas zeer onaanzienlijke kristalletjes doet ontstaan, geeft dezelfde oplossing na aanzuring met  $\text{HNO}_3$  door verdamping bij gewone temperatuur fraaie octaëders van 20–30  $\mu$ , en wanneer men van een grooteren druppel uitgaat, tot zelfs 100  $\mu$ . Geen ander zuur dan juist  $\text{HNO}_3$  heeft dezen gunstigen invloed op de kristallisatie van het  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; toch zijn het ook niet de  $\text{NO}_3$ -ionen alleen, die hier een rol spelen, want de toevoeging van alkalinitraat aan eene verdampende oplossing van  $\text{As}_2\text{O}_3$  heeft dezen gunstigen invloed niet. Speciaal het vrije  $\text{HNO}_3$  (of de combinatie van  $\text{H}^+$ -ionen en  $\text{NO}_3^-$ -ionen) oefent dus dezen invloed (zie Alg. Opm. op bl. 310) uit.

Overigens is voor het oplossen van  $\text{As}_2\text{O}_3$  natriumhydroxyde boven kaliumhydroxyde te verkiezen, doordien bij de navolgende aanzuring

met salpeterzuur het daardoor ontstane  $\text{NaNO}_3$  minder hinderlijk is voor de waarneming der octaëders van  $\text{As}_2\text{O}_3$  dan het  $\text{KNO}_3$ . Immers is het  $\text{NaNO}_3$  driemaal meer oplosbaar dan  $\text{KNO}_3$  en bovendien hygroscopisch, zoodat het moeilijker tot kristallisatie komt, terwijl de kristallen van het  $\text{KNO}_3$  al zeer spoedig sporen  $\text{As}_2\text{O}_3$ , die eveneens het eerst aan den rand van den druppel te voorschijn komen, kunnen bedekken. Toch wordt, ook bij aanwending van  $\text{NaOH}$ , de gevoeligheidsgrens van de reactie geheel bepaald door de juiste doseering van het alkali, want de tamelijk groote oplosbaarheid (n.l. 1:80) van het  $\text{As}_2\text{O}_3$  is oorzaak dat dit niet tot kristallisatie komt, indien veel water noodig is om het alkalinitraat opgelost te houden.

Men verkrijgt het beste resultaat door de dus van  $\text{NaOH}$  zwak alkalische oplossing eerst op het voorwerpglas in te dampen tot een klein volume en daarna aan te stippen met  $\text{HNO}_3$ , waardoor de octaëders zich zeer spoedig aan den rand van het druppeltje gaan vertoonen. Toch was het mij op deze wijze niet mogelijk minder dan  $1 \mu\text{g}$   $\text{As}$  als  $\text{As}_2\text{O}_3$  aan toonen. De door BEHRENS (l.c.) aangegeven gevoeligheidsgrens van  $0,2 \mu\text{g}$   $\text{As}_2\text{O}_3$  kon ik alleen bereiken door de oplossing van het alkaliarseniet tot geheel droog te verdampen en na bekoeling dit droge residu met zeer weinig salpeterzuur te bevochtigen. Dan heeft de kristallisatie echter plaats in een kleiner volume dan  $1 \text{ mM}^3$ .

Bij vrijwillige verdamping eener alleen met  $\text{HNO}_3$  aangezuurde oplossing van  $\text{As}_2\text{O}_3$  — dus feitelijk eene omkristallisatie uit verdund salpeterzuur, zonder eerst alkalihydroxyde aan te wenden — bleek nog zelfs  $0,1 \mu\text{g}$   $\text{As}_2\text{O}_3$  aantoonbaar te zijn als duidelijke octaëders. Een gedeelte van  $\text{As}_2\text{O}_3$  gaat daarbij echter onvermijdelijk verloren door oxydatie tot het  $\text{As}_2\text{O}_5$ ; vandaar dat deze residu's zich altijd hygroscopisch voordoen. Toch is blijkbaar de aldus uitgevoerde reactie nog gevoeliger dan bij aanwending van een alkali.

Om deze reactie aan te wenden ter identificatie van een arseen-spiegel (proef van MARSH) kan men eenvoudig door voorzichtige plaatselijke verhitting van den spiegel in het nauwe buisje boven het microvlammetje het  $\text{As}$  door de aanwezige lucht doen oxydeeren tot  $\text{As}_2\text{O}_3$ , waardoor de spiegel zich nagenoeg quantitatief verplaatst naar het koudere gedeelte van de buis en daar nu als witte aanslag zichtbaar <sup>1)</sup> wordt. Deze kan worden uitgespoeld met lauw water of met zeer verdunde natronloog en op het voorwerpglas als boven worden geïdentificeerd.

<sup>1)</sup> Zie BERTROP, *Chem. Weekbl.*, 3, 1906, bl. 321.

Het metallisch arsenicum, dat zich bij de BETTENDORF'sche proef als bruinzwarte vlokjes afzet, kan ter nadere identificatie verzameld worden door decanteeren, liever door uitcentrifugeeren en afwasschen eerst met sterk zoutzuur en daarna met water. Worden deze vlokjes dan met verdund salpeterzuur op het voorwerpglas *zacht* verwarmd tot oplossing van het metaal, en daarna bij gewone temperatuur verder in rust gelaten, dan ontstaat de kristallisatie van  $As_2O_3$  als boven.

b. *Ammoniumcalciumarsenaat* (BEHRENS Anl., 2<sup>o</sup> dr., bl. 113) is bij de aanwezigheid van As in de hoogste oxydatietrap het meer aangewezen reactieproduct. Deze reactie slaagt uitnemend, wanneer ammoniumchloride geheel afwezig is en men de precipitatie in de ammoniakale oplossing (zooveel mogelijk carbonaat-vrije ammonia te gebruiken!) door plaatselijke toevoeging van een korreltje calciumacetaat bewerkstelligt. Ik verkreeg betere resultaten bij kamertemperatuur dan door bij zachte verwarming te precipiteeren. Wel is waar heeft de kristallisatie dan eenige minuten tijd noodig, maar zij is dan ook zekerder, doordien men den druppel kleiner kan nemen en hem beter (vooral door overstulpen met een klein horlogeglas) voor aantrekking van koolzuur kan beveiligen. Aanvankelijk ontstaat om het calciumzout heen dan een amorf precipitaat (calciumarsenaat?), dat, na eenig staan, plaatselijk in de typische rhombische zuiltjes (zelden dendrietten) overgaat van het dubbelarsenaat, zoodat bij den verderen groei het eerste amorfe neerslag rondom ieder kristalletje geheel kan opteeren. De aanwezigheid van veel zwavelzuur kan hierbij hinderlijk zijn, daar deze aanleiding geeft tot de vorming van gipskristallen.

De gevoeligheid dezer reactie vond ik minder groot dan B. aan geeft, n.l. tot  $0,5 \mu\text{g } As_2O_3$ .

c. *Ammoniummagnesiumarsenaat* heeft boven de voorgaande kristallisatie het voordeel van minder groote oplosbaarheid. De reactie op arseenzuur met magnesiumacetaat is daardoor gevoeliger dan die met calciumacetaat; ik kon nog een vijf maal geringere hoeveelheid (dus  $0,1 \mu\text{g. } As_2O_3$ ) daarmede zichtbaar maken. De kristallen zijn isomorf met het dubbelphosphaat en dan ook onder het microscoop niet van deze te onderscheiden. Echter ontstaan zij weder fraaier, wanneer ammoniumchloride geheel afwezig is, en de ammoniakale oplossing eenvoudig plaatselijk met magnesiumacetaat bedeed wordt. De kristallen, die hier uit het aanvankelijk amorfe neerslag veel

sneller te voorschijn komen, zijn eerder geneigd tot dendrietvorming dan die van het calciumammoniumarsenaat. Hoewel zij tegenover deze laatste het nadeel hebben van verwisseling met phosphorzuur niet buiten te sluiten, is dit bezwaar voor de toepassing op de analyse der „zure sulfiden” natuurlijk niet groot, daar de aanwezigheid van phosphorus daarin is buitengesloten. Bovendien kan men op eenvoudige wijze de kristallen van het magnesium-ammoniumarsenaat onderscheiden van het isomorphe phosphaat. Ten gevolge van hunne zeer geringe oplosbaarheid laten zij zich namelijk vrij gemakkelijk uitwasschen (met het meer oplosbare calciumzout gelukt dit minder goed), vooral wanneer zij aan het voorwerp glas zijn vastgegroeid. Indien men dan de laatste sporen ammonia door verdamping verwijderd, het residu met water bevochtigd en een korreltje zilvernitraat bijvoegt, worden de kristallen van het dubbelarsenaat geheel bruinrood gekleurd (vooral goed zichtbaar bij zijdelingsche afsluiting van het spiegellicht), aanvankelijk met behoud van hun oorspronkelijken vorm, om later tot een fijn rood poeder van zilverarsenaat uiteen te vallen. Indien men het phosphaat aan dezelfde proef onderwerpt, heeft geelkleuring plaats door vorming van zilverphosphaat. De beschreven behandeling gelukt alleen wanneer vooraf geen ammoniumchloride aanwezig was, daar dit niet volledig kan worden weggeschen zonder de kristallen te schaden.

d. *Arseenjodide* wordt door BEHRENS (Anl., 2<sup>e</sup> dr., bl. 148) terloops genoemd als middel om sublimaten van arseentrioxyde van die van antimoonoxyde en telluuroxyde te onderscheiden. Evenwel is dit uitstekend als microchemische reactie te gebruiken — en evenzeer op arsenicum in de hoogste als in de laagste oxydatietrap — door in plaats van een kaliumjodideoplossing het vaste kaliumjodide en in plaats van verdund zoutzuur sterk zoutzuur aan te wenden. Het arseenjodide is namelijk in water zeer oplosbaar, maar zeer weinig oplosbaar in sterk zure oplossingen, die veel jodide bevatten, zooals door SEYBEL en WIKANDER <sup>1)</sup> is aangetoond.

Indien men de precipitatie uitvoert (zie bl. 309) in de bijna tot kokens verwarmde oplossing in sterk zoutzuur met een niet te geringe hoeveelheid kaliumjodide, dan vormt zich bij langzame afkoeling van den druppel het arseenjodide in fraaie hexagonale plaatjes, die in vorm en kleur met die van loodjodide veel overeenkomst hebben, zich van deze evenwel onderscheiden door onoplosbaarheid in over-

<sup>1)</sup> SEYBEL und WIKANDER, *Chem. Zeit.* **26**, 1902, bl. 50

maat kaliumjodide en oplosbaarheid in water. Men hoede zich natuurlijk voor het laten doorkoken van de sterk zoutzure oplossing of voor het verdampen van den druppel tot droog, daar men dan het arsenicum als  $\text{AsCl}_3$  kan verliezen. Ook neme men den druppel niet te klein om haar niet tijdens de langzame afkoeling tot droog te zien verdampen. Overigens is er geen bezwaar om de gele zeshoekige plaatjes tusschen talrijke kleurlooze kuben van kaliumchloride en kaliumjodide waar te nemen.

Wegens de noodzakelijkheid evenwel om deze precipitatie bij hooge temperatuur uit te voeren <sup>1)</sup> is helaas weinig minder dan 1  $\mu\text{g}$ .  $\text{As}_2\text{O}_3$  aantoonbaar, maar deze hoeveelheid geeft dan ook nog talrijke gele zeshoekige plaatjes. Daartegenover staat het voordeel dat zij evengoed voor  $\text{As}_2\text{O}_5$  als voor  $\text{As}_2\text{O}_3$  bruikbaar is. Dit scheidt de gelegenheid om bij geringe concentraties aan As in eene zoutzure oplossing deze eerst te verhoogen door indamping na oxydatie met  $\text{HNO}_3$ , waardoor vervluchtiging van As wordt voorkomen. Zodoende kan men, uitgaande van eene grootere hoeveelheid der oplossing, toch zeer kleine hoeveelheden As als arseenjodide zichtbaar maken.

De reactie wordt gestoord door de gelijktijdige aanwezigheid van antimoon in de zoutzure oplossing, daar dit een fijn kristallijn precipitaat van het oranjerode antimoonjodide doet ontstaan. Daarentegen geeft tin, dat als  $\text{SnCl}_4$  uit zwak zoutzure oplossing met alkalijodide een lichtgele kristallisatie geven kan, uit sterk zoutzure oplossing geen afscheiding of althans alleen bij hooge concentratie.

#### Reacties op Antimoon.

De beide reacties, die onder de gegeven omstandigheden het meest bruikbaar zijn, zijn de afscheiding van caesiumantimoonjodide en die van natriumpyroantimoniat. Ieder van deze reacties is op zichzelf afdoende ter zekere herkenning van antimoon. De eerste wint het evenwel verre in gevoeligheid en eenvoudigheid van uitvoering, indien een zoutzure oplossing ter beschikking staat.

a. *Caesiumantimoonchloride* wordt door BEHBENS (Anleit., 2<sup>e</sup> dr., bl. 110) aanbevolen ter aantooning van antimoon en de veranderingen worden door hem besproken, welke deze kristallisatie door toevoeging van alkalijodide ondergaat. Inderdaad is het weinig oplosbare en tevens

<sup>1)</sup> Wel kunnen nog veel geringere hoeveelheden in een kleineren druppel in de koude nog door kaliumjodide geprecipiteerd worden, maar dan bestaat dit neerslag uit onzichtbaar fijne kristalletjes.



fraai kristallijne en agaatrood gekleurde *caesiumantimoonjodide* het reactieproduct, dat voor de erkenning van antimoon van de grootste waarde is.

Ter bereiking van de hoogst mogelijke gevoeligheid is het noodig dat de oplossing zoo zwak mogelijk zuur zij van HCl. Sterk zoutzure oplossingen worden dus voorzichtig ( $\text{SbCl}_3$  zelve is vluchtig) afgedámp't en het residu opgenomen in eene passende hoeveelheid water onder toevoeging van telkens kleine hoeveelheden zoutzuur, totdat het neerslag van oxychloride juist geheel is opgelost. Dan wordt aan de eene zijde van den druppel een korreltje CsCl en aan de tegenoverliggende zijde een korreltje KI ingebracht. Waar de beide reagentia elkaar door diffusie bereiken, ontstaan dan de hexagonale kristallen (regelmatige zeshoeken en zeszijdige sterretjes) van het dubbeljodide. Zoo deze primair ontstaan (zooals in de bedoelde zóne) vertoonen zij zich als oranje-roode tot donkerroode zuiver hexagonale plaatjes (alleen de scheef liggende of geheel op hun kant liggende zijn anisotroop), die snel in grootte toenemen. In de omgeving van het ingebrachte caesiumchloride zullen evenwel bij voldoende concentratie aan antimoon de groote kleurlooze zeshoeken van het dubbelchloride zijn opgetreden. Wanneer deze door het diffundeerende kaliumjodide bereikt worden, heeft eene zeer karakteristieke omvorming plaats. Aanvankelijk worden (bij zeer geringe concentratie aan het jodide) zij alleen licht geel gekleurd, blijkbaar door isomorphe menging van het dubbeljodide met het chloride. Weldra wordt evenwel de mengingsgrens overschreden en ontstaan op verschillende punten van het grootere kristal van het dubbelchloride kleinere kristalletjes van het dubbeljodide, die, als roodbruine puntjes aanvangende, zich snel ontwikkelen tot zeshoekjes, die alle volkomen evenwijdig aan elkaar en met den grooten zeshoek van het dubbelchloride zijn vergroeid en dezen laatsten ten slotte geheel opvullen. Het eindresultaat is dan dat de aanvankelijk kleurlooze zeshoek van het dubbelchloride geheel en al roodbruin is gekleurd, maar inderdaad is uiteengevallen in een groot aantal kleinere roodbruine zeshoekjes van het dubbeljodide.

De gevoeligheid van deze fraaie reactie is zeer groot. Oplossingen met minder dan  $1 \mu\text{G. per mM}^3$  gaven geen kristallen meer van het dubbelchloride, maar alleen primair gevormd dubbeljodide, doch dit nog zeer overvloedig. Eene concentratie van  $0,1 \mu\text{G. per mM}^3$  reageert nog onmiddellijk, maar de kristallen blijven dan veel kleiner, terwijl eene hoeveelheid van  $0,01 \mu\text{G. Sb per mM}^3$  niet meer onmiddellijk

reageert, maar nog wel bij indroging aan den rand van den druppel duidelijk bruine zeshoeken afzet van het dubbeljodide. Behalve voor het minimum aan HCl moet men, bij herkenning dezer minimale hoeveelheden, ook zorgen voor daaraan geëvenredigde hoeveelheden der beide reagentia CsCl en KI.

De reactie wordt bovendien evenzoo goed gegeven door antimoon in de hoogste oxydatietrap (als  $SbCl_5$ ) als in den vorm van  $SbCl_3$ . In het eerste geval wordt bovendien eene geringe hoeveelheid jodium afgescheiden, die niet stoort, zoolang zij opgelost blijft in de overmaat kaliumjodide. Nu en dan kunnen evenwel (vooral wanneer resten van andere oxydantia aanwezig zijn) ook kleine zeshoekige kristalletjes van afgescheiden jodium optreden. Men wachte zich voor verwisseling van deze met het dubbeljodide. Behalve dat zij zeer donkerbruin tot zwart van kleur zijn, lossen zij gemakkelijk op bij aanraking met kaliumjodide.

Verdund zoutzure oplossingen van antimoon van voldoende hooge concentratie kunnen ook met kaliumjodide alleen een korrelig, zeer donker gekleurd neerslag geven van antimoonjodide en intens gele zeshoekjes (tot  $10 \mu$ ) van een dubbeljodide van Sb en K, die evenwel bij aanraking met meer kaliumjodide weer oplossen tot een intens gele vloeistof. Echter komen deze kristallisaties niet te voorschijn bij de geringere concentraties aan antimoon, welke de boven beschreven afscheiding van antimooncaesiumjodide geven.

Deze reactie zou alleen verwisseld kunnen worden met die van bismuth (zie BERHENS, l. c.), welk metaal hier evenwel door de groepscheiding is uitgesloten.

De aanwezigheid van tin naast antimoon heeft alleen in zooverre een storenden invloed, dat in dit geval meer caesiumchloride moet worden aangewend, daar het zeer weinig oplosbare caesiumtinchloride daardoor neerslaat. Daardoor zijn dan niet zulke kleine hoeveelheden antimoon meer aantoonbaar als boven zijn genoemd. Overigens influenceert tin geenszins het optreden van het caesiumantimoonjodide en kan men deze roodbruine kristalletjes gemakkelijk tusschen de kleurloze octaëders van het caesiumtinchloride opsporen. Ten slotte kan een zeer groote hoeveelheid van dit laatste de waarneming van het eerste beletten, zoodat de reactie beperkt is tot een grensverhouding van  $Sb : Sn = 1 : 100$ .

In een preparaat, dat lang gestaan heeft, kunnen de octaëders van van het caesiumtinchloride, die aanvankelijk kleurloos waren, zich geel tot geelbruin kleuren door opname van jodium. Verwisseling van

deze kristallen (die ook in projectie een regelmatigen zeshoek kunnen opleveren) met die van het caesiumantimoonjodide is wel uitgesloten, wanneer men let op de ribbenfiguur, die de octaëder vertoont.

Voor de antimoonreactie is (in tegenstelling met de reactie op tin; zie later) CsCl verre te verkiezen boven RbCl, daar ook het rubidiumantimoonjodide veel oplosbaarder is dan de corresponderende caesiumverbinding.

Het caesiumantimoonjodide schijnt wel het allerminst oplosbare te zijn van de hier in het spel komende dubbelzouten, want zelfs eerst gevormde kristallen van het caesiumtinchloride kunnen bij gelijktijdige aanwezigheid van Sb en Sn, indien eene voor beide ontoereikende hoeveelheid CsCl voorhanden is, later weder wegteren ten gunste van de vorming van het caesiumantimoonjodide.

b. De afscheiding van *natriumantimoniat* is ook een zeer geschikt middel ter aantooning van antimoon, doch de wijze van oxydatie daarbij tot  $Sb_2O_5$ , welke BEHRENS (l.c. bl. 111) aangeeft, dient veranderd te worden.

Deze geschiedt veel voordeeliger langs den natten weg. Men behoeft eenvoudig het  $Sb_2O_3$  met 3 HCl + HNO<sub>3</sub> tot kokens te verwarmen om het zeer snel en volledig te oxydeeren tot  $Sb_2O_5$ . De daarbij verkregen oplossing van  $SbCl_5$  dient zeer voorzichtig (onder afblazen van de laatste hoeveelheid vloeistof) tot droog verdampt te worden) om te vermijden dat het zich weer splitst in  $Cl_2$  +  $SbCl_3$ . Het residu wordt daarna bevochtigd met water, bedeed met KOH tot flink alkalische reactie en dan met een ruime hoeveelheid water tot kokens verwarmd, totdat eene nagenoeg heldere oplossing van het aanvallijk afgescheiden antimoonzuur verkregen is. Deze kan zoo noodig nog door indamping weder worden geconcentreerd en wordt dan na afkoeling met niet te weinig NaCl bedeed. De kristallen die dan ontstaan, zijn in den regel zeer regelmatig gevormd en doen zich meestal voor als tetragonale prisma's met samengestelde uiteinden.

De op bovenstaande wijze uitgevoerde reactie gaat tot 1  $\mu$ G Sb.

Bij kleinere hoeveelheden geschiedt de oxydatie beter door hypojodide. Daartoe wordt de zoutzure oplossing van  $Sb_2O_3$  bedeed met KOH tot juist alkalische reactie op lakmoespapier en kleine hoeveelheden eener jodiumoplossing (in KI) bijgevoegd, waardoor de troebeling van  $Sb_2O_3$  wordt opgelost door oxydatie tot  $Sb_2O_5$ . Is dit niet waarneembaar, dan is bijvoeging van jodium tot lichtgeelkleuring voldoende. In de verkregen oplossing wordt plaatselijk het NaCl gebracht en

eenigen tijd in rust gelaten totdat de afscheiding van het natrium-antimoniaat waarneembaar is. Bij zeer kleine hoeveelheden laat men den druppel indrogen om het residu later met zeer weinig water weer te bevochtigen.

Op deze wijze is nog 0,05  $\mu$ G Sb zichtbaar te maken.

De reactie is evenwel alleen dan boven de eerste (a) van voordeel, indien de nadere bevestiging der aanwezigheid van antimoon noodig is wegens mogelijke verwisseling met bismuth.

Immers de aanwezigheid van weinig tin is niet storend, maar naast veel tin (bijv. bij de verhouding Sb : Sn = 1 : 100) wordt de reactie onbruikbaar, doordien het SnO<sub>2</sub> eveneens in kali gemakkelijk oplosbaar is en met NaCl een vlokkig precipitaat geeft, dat de waarneming van antimoniaat daartusschen onmogelijk maakt.

### Reacties op Tin.

Dit metaal wordt bij voorkeur aangetoond als stannizout, niet alleen omdat het bij de analyse (wegens de sulfureering met geel zwavelammonium) als zoodanig ten dienste staat, maar ook omdat het anders zeer eenvoudig (door behandeling met 3 HCl + HNO<sub>3</sub>) tot deze hoogste oxydatietrap kan worden overgevoerd en de reactie op SnCl<sub>4</sub> onovertreffbaar is in eenvoudigheid en zekerheid.

a. *Caesiumtinchloride* (BEHRENS, l.c., bl. 89) kristalliseert namelijk in zeer fraaie, scherp gevormde octaëders, die vaak hemiëdrisch ontwikkeld zijn. Naast zuivere tetraëders vindt men ook regelmatig zulke van welke door combinatie met den tegen-tetraëder de hoeken zijn afgestompt. Ook vertoonen de octaëders vaak kleine combinatievlakjes aan de toppen en afstomping van de ribben.

De zeer geringe oplosbaarheid van dit dubbelchloride is evenwel oorzaak dat de kristallisatie soms al te klein uitvalt en daarom is het gewenscht hier sterk HCl als remmiddel aan te wenden. In oplossingen van SnCl<sub>4</sub> in zoutzuur van 25 pct. treedt de kristallisatie langzamer op, maar de octaëders worden dan veel grooter dan in zwak zoutzure oplossing en kunnen gemakkelijk 10  $\mu$  bereiken bij aanwezigheid van eene geschikte concentratie aan tin. Is deze laatste evenwel al te groot, dan is ook onder deze omstandigheden het neerslag nog fijnkorrelig, en ook kan bij een zeer geringe concentratie aan tin door gebrek aan groeimateriaal een onzichtbaar fijn precipitaat ontstaan. Hoewel de grenzen der geschikte concentratie aan tin tamelijk wijd liggen en men in den regel zoo noodig door verdunnen

met sterk zoutzuur, resp. door indampen der oplossing, zijn doel bereiken kan, is toch om bovenstaande reden de aanwending van rubidiumchloride in plaats van caesiumchloride hier van groot voordeel.

b. Het *rubidiumtinchloride* is iets meer oplosbaar dan het caesiumtinchloride, doch deze eigenschap is juist van groot voordeel, omdat daardoor de kristallen van het dubbelzout, ook bij de boven voor het caesium aangegeven omstandigheden, nog groot genoeg voor geschikte waarneming uitvallen.

Het verschil tusschen deze beide dubbelzouten is ongeveer analoog aan dat tusschen calciumsulfaat en bariumsulfaat, van welke het eerste als reactie op zwavelzuur verkozen wordt omdat zijne meerdere oplosbaarheid de ontwikkeling van grootere kristallen toelaat. Het rubidiumtinchloride wordt dan ook op het voorwerpglas gemakkelijk 20  $\mu$  groot. Toch is het, ook in zoutzuur van 25 pct., voldoende moeilijk oplosbaar, om bij matige concentraties aan tin onmiddellijk kristallisatie te geven en ook hier is (in tegenstelling met wat B. aangeeft) het reageeren in sterk zoutzure oplossing te verkiezen, omdat dit ook hier de vorming van weinige grootere kristallen in de plaats van vele kleinere kristallen in de hand werkt. Het voordeel van het reageeren met rubidiumchloride blijkt wel hieruit, dat nog veel geringere hoeveelheden dan bij aanwending van caesiumchloride als duidelijke octaëders zijn zichtbaar te maken. De gevoeligheidsgrens der reactie ligt nog beneden 0,01  $\mu$ G Sn, mits men dan den kleinst mogelijken druppel aanwendt en een minimum aan reagens (RbCl) gebruikt. De sterk zoutzure oplossing geeft dan niet onmiddellijk kristallisatie, maar wel worden, nadat men heeft laten indrogen, door het residu met zeer weinig water (door beademing) te bevochtigen, ook bij de genoemde kleine hoeveelheid tin nog fraaie octaëders zichtbaar. Deze gevoeligheid is bij aanwending van CsCl in geen geval bereikbaar, doordat dan alleen een uiterst fijne precipitatie zichtbaar blijft.

Een tweede voordeel van de aanwending van rubidiumchloride is de omstandigheid dat antimoon, althans in sterk zoutzure oplossing, met RbCl veel minder snel kristallisatie van het dubbelchloride geeft dan met CsCl. Daardoor is met het eerste reagens tin naast antimoon nog in veel ongunstigere verhouding rechtstreeks aantoonbaar. Zoo geeft bij geschikte concentratie in sterk zoutzure oplossing Sn naast Sb als 1 : 100 met RbCl de reactie, nog vóórdat het dubbelzout van Sb begint te kristalliseeren, terwijl bij die verhouding met CsCl de

aantooning van Sn reeds bezwaarlijk wordt door de groote hoeveelheid caesiumantimoonchloride, die zich dan afscheidt.

Terwijl de toevoeging van *kaliumjodide* alleen in de zwak zoutzure oplossing van stannichloride kleurlooze, gele en geelbruine octaëdrische kristallen (waarschijnlijk mengkristallen in verschillende verhouding van  $K_2SnCl_6$  en  $K_2SnI_6$ ) te voorschijn kan brengen, welke in sterk zoutzure oplossing evenwel veel minder gemakkelijk ontstaan, kunnen de eens gevormde octaëders van caesium- of rubidiumtinchloride door de bijvoeging van kaliumjodide geel tot roodbruin gekleurd worden door geleidelijken overgang in het dubbeljodide. Dit heeft echter in sterk zoutzure oplossing niet plaats, maar wel in verdund zoutzure oplossing (zie bij de 1e reactie op antimoon), wat tot verwisseling van deze roodbruin gekleurde octaëders met de gelijk gekleurde hexagonale kristallen van het antimoondubbeljodide aanleiding zou kunnen geven.

#### Scheiding van As, Sb en Sn.

Voor de analyse is gegeven het mengsel der drie sulfiden (zie hiervoor), gemengd met zwavel, en waarin het tin in den regel als stannisulfide zal voorkomen. Alleen wanneer behandeling met geel zwavelammonium overbodig was wegens totale afwezigheid <sup>1)</sup> van de „basische sulfiden” kan het tin nog als stannosulfide in het neerslag aanwezig zijn en oxydatie der zoutzure oplossing (zie hierna) door verwarming met  $HNO_3$  noodig zijn.

Bij de scheiding wordt overigens steeds gebruik gemaakt van het uiteenlopend metaal- en metalloïde-karakter der betrokken elementen. In de volgorde As, Sb, Sn wordt het metaalkarakter sterker en in verband daarmee zijn de oxyden ( $As_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $SnO_2$ ) zuren van afdalende sterkte en zijn ook de „zure sulfiden”  $As_2S_3$ ,  $Sb_2S_3$  en  $SnS_2$  van afnemend zuur karakter, de chloriden ( $AsCl_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $SnCl_2$ ) daarentegen van toenemend zoutkarakter. Vandaar, dat de sulfiden in de genoemde volgorde in alkaliën (ammonia) eene afnemende, in zoutzuur eene toenemende oplosbaarheid vertoonen.

#### Algemeen toepasselijke scheidingsmethode.

De volgende zeer eenvoudige scheidingsmethode leidt nagenoeg altijd tot het doel; zij kan alleen schipbreuk lijden indien de onderlinge

<sup>1)</sup> Over de voorproef, door welke deze afwezigheid geconstateerd kan worden, zie FRESSENIUS, 15<sup>e</sup> dr., bl. 363-365.

verhouding der metalen voor een van deze tegenover de andere zeer ongunstig is.

Eene hoeveelheid neerslag, met ongeveer 10 mg. der gezamenlijke metalen overeenkomende, is in het algemeen voldoende. Deze wordt, nadat het waschwater zoo volledig mogelijk is afgelopen, met enkele cM<sup>s</sup> sterk zoutzuur (25 pct.) in een reageerbuis of klein kookkolpje gebracht en daarmee op de vrije vlam gekookt (trekkast!) totdat de ontwikkeling van zwavelwaterstof heeft opgehouden, wat door den reuk of met behulp van een loodacetaatpapier is te constateeren.

Daarna wordt door een klein filter afgefiltreerd, het filtraat afzonderlijk bewaard en het onopgeloste gedeelte uitgewasschen.

Door deze bewerking zijn *tin* en *antimoon* nagenoeg volledig in de zoutzure oplossing overgegaan als SnCl<sub>4</sub> en SbCl<sub>3</sub>, terwijl *arseensulfide* naast zwavel onopgelost is achtergebleven, indien meer dan zeer geringe sporen daarvan aanwezig waren (zie later).

#### *Aantooning van Sn en Sb in de zoutzure oplossing.*

Voor de erkenning van deze beide metalen is in den regel geen verdere scheiding noodig, doordien hunne reacties elkaar wederkeerig niet sterk influenceeren.

Allereerst wordt een kleine druppel van deze oplossing ter onderzoek op *tin* zonder meer bedeed met een korrel RbCl en korten tijd in rust gelaten. Komt er onmiddellijk een dik, zeer fijn kristallijn neerslag, dan was de oplossing al te geconcentreerd en wordt een tweede kleinere druppel nu verdund met sterk zoutzuur en weer met RbCl bedeed. Kwam er daarentegen nagenoeg geen precipitaat, dan wordt een grotere druppel (of zelfs eenige druppels na elkaar) verdamp<sup>1)</sup> tot een klein volume (niet tot droog!) en na afkoeling daarin weer gereageerd met RbCl. Komt er ook dan nog geen zichtbare kristalafscheiding, dan late men dezen druppel eenvoudig aan zichzelf over, om na indrogen te beoordeelen of na bevochtiging met weinig water zich ook nog octaëders van Rb<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> vertoonen. De geringste sporen tin vertoonen zich dan nog duidelijk, mits niet daarnaast een al te groote overmaat antimoon aanwezig is (zie bij de beschrijving der reactie).

<sup>1)</sup> De verdamping (ook koking) van een zoutzure oplossing van SbCl<sub>3</sub> en SnCl<sub>4</sub> kan geheel zonder verlies van deze metalen plaats vinden, omdat hunne chloriden, als zouten in den geioniseerden toestand aanwezig, niet uit de oplossing verdampen. Daarentegen zijn de watervrije chloriden gemakkelijk vluchtig (SbCl<sub>5</sub> heeft kookp. 223°, SnCl<sub>3</sub> 120°), zoodat men zich moet wachten voor het onvoorzichtig geheel tot droog afdampen van deze zoutzure oplossing.

Een tweede kleine druppel van de zoutzure oplossing (het filtraat, zie boven) wordt op het voorwerpglas verdund met een ongeveer gelijk volumen water. Treedt daardoor een troebeling op, dan wordt dit door toevoeging van een kleine hoeveelheid der zoutzure oplossing weer hersteld. Door omroeren wordt deze oplossing homogeen gemaakt en de druppel op het voorwerpglas uitgebreid tot een doorsnede van 5 à 10 mM. Nu wordt aan de eene zijde van deze druppel een niet te geringe hoeveelheid CsCl gebracht (voldoende om zoo noodig ook het tin te precipiteeren) en hetzij daardoor al of niet een neerslag ontstond (waarin zich de zeshoekige platen van het dubbelchloride van antimoon kunnen bevinden), daarna in ieder geval aan de tegenovergestelde zijde van de druppel (waar deze nog helder gebleven moet zijn) een korrel KI. Daardoor kunnen bij aanwezigheid van *antimoon* de roodbruine zeshoeken van  $Cs_2SbI_6$  (zie reactie a op Sb) optreden.

Indien de oplossing al te geconcentreerd was, wordt ook deze kristallisatie fijnkorrelig. Men behoeft dan slechts de reactie te herhalen en daarbij van minder der oplossing uit te gaan en deze met water en zooveel zoutzuur als noodig is te verdunnen.

Indien de kristallisatie in het geheel niet optrad ten gevolge van te weinig Sb of misschien van relatief te veel HCl, dan kan een groote druppel – evenals boven bij het onderzoek op tin – vooraf door indamping (niet tot droog!) geconcentreerd worden en deze oplossing daarna worden behandeld als boven.

#### *Aantooning van As in het onoplosbare gedeelte.*

Het op het filter gebleven residu, dat naast zwavel en behalve resten van tin- en antimoonsulfide (en mogelijk ook CuS en HgS) het arseensulfide kan bevatten, wordt met verdund zoutzuur uitgewaschen en zoo doenlijk van het filter afgenomen om het door oxydatie in oplossing te brengen. Zeer kleine hoeveelheden van dit neerslag kan men niet verzamelen zonder filtreerpapiervezels mede te nemen, en daar deze bij de volgende bewerking hinderlijk kunnen zijn, is het wenschelijk om zulke geringe neerslagen niet op een filter te verzamelen en uit te wasschen, maar door centrifugeeren in een eenigszins spits toeloopend buisje. Men kan de verdere bewerking van dit neerslag in den regel op den hoek van het voorwerpglas uitvoeren, maar bij aanwezigheid van zeer veel zwavel kan men genoodzaakt zijn eene grootere hoeveelheid van het neerslag te verwerken en doet dit dan beter in een hardglazen schaalje op het waterbad.

De oxydatie van het arseen (hier als  $As_2S_3$ ) tot  $As_2O_5$  geschiedt



veel sneller dan met  $\text{HNO}_3$  alleen (zooals in den regel toch aanbevolen wordt) met een mengsel van  $\text{HNO}_3$  met 3  $\text{HCl}$  (dus  $\text{NOCl}$ ). Door hiermede het sulfide af te dampen, blijft een residu van  $\text{As}_2\text{O}_5$  over, want wegens het metalloïde-karakter van  $\text{As}$  is het  $\text{AsCl}_5$  in waterige oplossing geheel gesplitst in  $\text{As}_2\text{O}_5 + \text{HCl}$ . Vandaar dat het zoutzuur volledig kan verdampt worden. Men houdt dan een residu, dat naast  $\text{As}_2\text{O}_5$  nog  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bevat en dat bij absentie van organische stof (mogelijk aanwezige filtreerpapiervezels zouden nu verkolen en het preparaat ongeschikt maken) van het zwavelzuur bevrijd kan worden door dit op den hoek van het voorwerpglas te verhitten <sup>1)</sup>, waardoor ook mogelijk aan de oxydatie ontsnapte resten van zwavel vervluchtigen of verbranden en waarbij het  $\text{As}_2\text{O}_5$  geheel bestendig is en achterblijft. Blijkt het residu na bekoeling niet volkomen oplosbaar in water, dan kan het zijn dat nog resten van  $\text{Sn}$  en  $\text{Sb}$  aanwezig waren, die hier als  $\text{SnO}_2$ , resp.  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , onopgelost achterblijven. Men sleept dan de waterige oplossing af naar een anderen hoek van het voorwerpglas, damp hier weder in tot droog en identificeert het residu met een der reacties op  $\text{As}$  b, c of d.

#### **Speciale methode op sporen tin.**

Wanneer tin slechts in sporen aanwezig is zonder of naast eveneens weinig antimoon, dan is er geen bezwaar om dit in de boven verkregen zoutzure oplossing aan te toonen, want deze laat zich door genoegzame indamping steeds tot eene voldoende concentratie brengen om de reactie met  $\text{RbCl}$  op  $\text{Sn}$  te doen slagen.

Indien echter de verhouding van  $\text{Sn}$  tegenover  $\text{Sb}$  veel ongunstiger wordt dan van 1 : 100, kan men ten slotte tusschen de zeshoekige kristallen van het antimoon-dubbelzout niet meer de octaëders van het rubidiumtinchloride waarnemen. Zoo bijv. bij verhoudingen 1 : 500 en 1 : 1000. In zulke gevallen is het voor de aantooning van tin niet bepaald noodig dat dit volledig van het antimoon wordt afgescheiden, maar is het voldoende de verhouding van het  $\text{Sn}$  tot  $\text{Sb}$  te verbeteren. Hierin slaagt men door gebruik te maken van de meerdere oplosbaarheid van het tinsulfide (zie boven) in zoutzuur en dus ook snellere omzetting met zoutzuur van geringere concentratie.

<sup>1)</sup> Eenige vloeistoffen, waaronder ook zwavelzuur, hebben de onaangename eigenschap om bij het afdampen op het voorwerpglas steeds weg te kruipen naar het koudere gedeelte. In zulk een geval dient men niet den uitersten hoek van het voorwerpglas — waar de druppel ligt — rechtstreeks te verwarmen, maar door doelmatige beweging van het voorwerpglas boven het microvlammetje een kring rondom den druppel hooger te verhitten.

Dit kan geschieden door het neerslag der sulfiden met ongeveer N. zoutzuur (3—4 % HCl) even te koken of korten tijd te verwarmen in het waterbad, daarna af te filtreeren en nu het filtraat te concentreeren (waardoor niet alleen de Sn-concentratie toeneemt, maar ook het zoutzuur sterker wordt) en daarin te reageeren met RbCl.

Door bovenstaande bewerking wordt ook wel een gedeelte van het antimoonsulfide mede opgelost, maar in de verdund zoutzure oplossing is de verhouding veel gunstiger voor het tin dan in het aanvankelijke neerslag. Zoo wordt bijv. bij eene aanvankelijke verhouding van 1 : 1000 in dit filtraat het Sn zooveel meer op den voorgrond gebracht, dat hierin nu met RbCl uitsluitend octaëders van  $Rb_2SnCl_6$  optreden, dus moet de verhouding daarin voor Sn nog gunstiger zijn dan 1 : 100.

Indien ook na deze behandeling nog te veel antimoon in de oplossing aanwezig bleek, bestaat er geen principieel bezwaar om deze ophoopingsmethode voort te zetten door de zoutzure oplossing weer na verdunning met  $H_2S$  te behandelen, het zoo verkregen neerslag weer met ongeveer N. zoutzuur te koken, enzoovoorts. En wanneer genoeg materiaal voorhanden is laat zich door herhaling van dit procédé het tin in de ongunstigst denkbare verhouding naast antimoon vinden.

#### **Speciale methode op sporen antimoon.**

Indien deze zonder of naast eveneens weinig tin aanwezig zijn, is er weder geen bezwaar om ze aan te toonen, indien men de zoutzure oplossing slechts vooraf voldoende concentreert.

Om evenwel Sb naast Sn aan te toonen in eene verhouding ongunstiger dan 1 : 100 moet geheel of gedeeltelijk gescheiden worden. Dit geschiedt eenvoudig door uit de verkregen zoutzure oplossing, zoo noodig na verdunning met zoutzuur van 25 pct., door middel van zuiver bladtin <sup>1)</sup> het antimoon af te scheiden. Het zet zich aanvankelijk als een zwarte aanslag af aan de oppervlakte van het

---

<sup>1)</sup> Van de metalen (n.l. Fe, Co, Ni, en Cu) die in electroaffiniteit tusschen Sn en Sb gelegen zijn en dus in staat zouden zijn om wél Sb, maar niet Sn uit hunne oplossing neer te slaan, is geen enkel zoo geschikt voor de afscheiding van antimoon als tin zelve, waarvan de overmaat gemakkelijk in kokend zoutzuur oplost, mits het metaal in zeer dun gepletten vorm wordt aangewend. Evenwel bevat het bladtin van den handel (ook dat wat de firma HAËN als „microchemisch reagens” aflevert) steeds sporen lood en aanzienlijke hoeveelheden (waarschijnlijk in het belang van de pletbaarheid opzettelijk toegevoegd) antimoon. Dit is dus niet bruikbaar en men dient zich daarom opzettelijk zuiver tindraaisel (dat in kokend zoutzuur volkomen oplosbaar zijn moet) te verschaffen, dit zeer dun te laten uitpletten, daarna in geschikte kleine stukjes te verdeelen en te ontvetten met petroleumæther.

bladtin en scheidt zich bij verwarming tot kokens af in zwarte vlokjes. Men zet de verwarming zoolang voort totdat de overmaat tin geheel is opgelost en kan dan de bovenstaande vloeistof grootendeels verwijderen door decanteeren. Daarna wordt de rest met versch zoutzuur nog eens opgekookt. Men verzamelt de zwarte vlokjes het best door centrifugeeren of anders door deze in een nauw buisje op te zuigen en te brengen op een pakketje filtreerpapier, dat met gehard filtreerpapier overdekt is en waarvan men later met den platinaspatel de vlokjes kan afnemen. Deze worden volledig uitgewasschen, of door centrifugeeren of door herhaald opdruppelen van water, en op het voorwerpglas overgebracht.

Op dit metallisch antimoon kan men de reacties toepassen en wel: de reactie a door met salpeterzuur te verwarmen en af te dampen tot stofdroog. Daardoor blijft een wit residu van  $Sb_2O_3$ , dat bij zachte verwarming oplost in zoutzuur. Zoo noodig kan deze oplossing door afslepen van resten filtreerpapier bevrijd, daarna zoo noodig nog geconcentreerd en de reactie met  $CsCl$  en  $KI$  worden uitgevoerd als boven. de reactie b door met  $3 HCl + HNO_3$  te verwarmen, waardoor oxydatie plaats vindt tot  $SbCl_5$  en de omzetting tot natriumantimoniaat mogelijk is als boven.

Het geprecipiteerde antimoon is ook na herhaalde afwassing nooit geheel van tin te bevrijden. Er schijnt dus een verbinding of vaste oplossing van  $Sb + Sn$  in zoutzuur onopgelost te blijven. Deze hoeveelheid  $Sn$  stoort echter de antimoonreacties niet.

In de verhouding  $Sb : Sn = 1 : 1000$  was met bovenstaande werkwijze het antimoon nog gemakkelijk vast te stellen. De gevoeligheidsgrens der methode wordt bij genoegzame hoeveelheid materiaal alleen bepaald door de oplosbaarheid van metallisch antimoon in zoutzuur, welke uiterst gering is.

Een tweede methode, berustende op verschillende oplosbaarheid der gegloeide oxyden, wordt hierna (onder 2e scheidingsmethode) behandeld. Deze kan ook hier toegepast worden door de zoutzure oplossing vooraf in een porceleinen kroes op het waterbad herhaaldelijk met  $HNO_3$  af te dampen en daarna tot roodgloei-hitte te brengen. Ook deze methode stelt nog in staat gemakkelijk 1  $Sb$  naast 1000  $Sn$  op te sporen.

#### Speciale methoden op sporen arsenicum.

De boven als in het algemeen toepasselijke scheidingsmethode aangegeven koking der sulfiden met sterk zoutzuur stelt niet in staat om zeer geringe hoeveelheden  $As$  naast veel  $Sn$  en (of)  $Sb$  te vinden,

doordat bij deze bewerking de sporen As als  $\text{AsCl}_3$  vervluchtigen. Zodoende is men bij eene verhouding van 1 As : 1000 Sb niet meer in staat om in het achterblijvende residu van zwavel, arsenicum aan te toonen.

Extractie met ammoniumcarbonaat, (waarin  $\text{As}_2\text{S}_3$  goed en  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  moeilijk oplosbaar moet zijn) leidde bij deze ongunstige verhouding (n.l. 1 : 1000) evenmin tot een goed resultaat.

De hiertoe aangewezen weg is de door KAISER <sup>1)</sup> eerst aangegeven en door GUNNING <sup>2)</sup> voor de scheiding van de sulfiden van de tingroep benutte destillatie der sulfiden met zoutzuur van 25 %. De in zwavelwaterstof opgevangen overdestilleerende gassen veroorzaken daarin bij staan vlokjes van  $\text{As}_2\text{S}_3$ , die verzameld kunnen worden (liefst door centrifugeeren) en behandeld als hiervoren is aangegeven. Men heeft dan bovendien het voordeel dat hier het  $\text{As}_2\text{S}_3$  niet met veel zwavel gemengd te voorschijn komt en derhalve na de oxydatie tot  $\text{As}_2\text{O}_3$  onmiddellijk gereageerd kan worden.

Deze destillatiemethode gaf bij eene verhouding 1 As : 1000 Sb nog een goed resultaat bij toepassing op kleine schaal in een microdestilleerapparaat, waarin 10 mG. van het precipitaat met 1  $\text{cm}^3$  zoutzuur van 25 % gedestilleerd werd. Indien het arsenicum in nog ongunstigere verhouding voorkomt, bereikt men zijn doel door evenredig grotere hoeveelheden van de sulfiden aan destillatie te onderwerpen.

Ook de BETTENDORF's reactie leent zich om weinig As naast veel Sb en Sn op te sporen. Daartoe heeft men een oplosbaren vorm dezer metalen nodig bijv. eene onder oxydatie (met  $\text{HNO}_3$  of  $\text{KClO}_3$ ) bereide oplossing der sulfiden in sterk zoutzuur. Deze laat men met een gelijk volume BETTENDORF's reagens bij gewone temperatuur eenige uren staan, verzamelt de vlokjes arsenicum en behandelt die verder als boven (bij reactie a op As) is aangegeven. De gevoeligheid dezer methode wordt evenwel begrensd, doordat bij groote hoeveelheden Sb en Sn deze ook opgelost moeten gehouden worden en dus het volume aanzienlijk wordt vergroot. Dientengevolge is, ook bij aanwending van zelfs 1 Gram der gezamenlijke sulfiden, de aantooning van As slechts mogelijk tot eene verhouding 1 : 10000.

#### **Tweede Scheidingsmethode van As, Sb en Sn.**

Indien men de sulfiden in een porceleinen kroesje door herhaalde afdamping met salpeterzuur op het waterbad oxydeert, kan men

1) KAISER, Zeitsch. f. anal. Chem. 14, 1875, bl. 274.

2) GUNNING, Tijdsch. v. Pharm., Chem., Tox., 1891, bl. 179.

voor de scheiding dezer metalen van de verschillende oplosbaarheid hunner oxyden gebruik maken. Het zoo verkregen witte residu van  $As_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$  en  $SnO_2$  wordt allereerst van het gelijktijdig ontstane zwavelzuur bevrijd door in het porceleinen kroesje boven een kleine vlam te verhitten <sup>1)</sup> tot de nevels van  $H_2SO_4$  geheel zijn uitgedreven.

Daarna wordt met water uit het residu het *arseenzuur* uitgetrokken en kan het gevoeligst met reactie c het As worden aangetoond.

De resteerende oxyden van Sb en Sn (n.l.  $Sb_2O_3-5$  en  $SnO_2$ ) worden daarna in het porceleinen kroesje boven een Bunsen-vlam tot roodgloeihitte gebracht.

Daardoor worden de oxyden minder oplosbaar in zoutzuur doch het tinoxyde ondergaat deze verandering sneller dan het *antimoonoxyde*. Bevochtigt men daarom het residu na bekoeling met enkele druppels zoutzuur van 25% en laat enkele minuten staan bij kamertemperatuur, dan kan deze oplossing (met een nauw buisje afgepipeteerd en op het voorwerpglas overgebracht) direct of zoo noodig na concentratie door indamping met CsCl en KI op Sb onderzocht worden.

Het *tin* kan aangetoond worden door de resteerende oxyden met behulp van kokend zoutzuur in oplossing te brengen.

Bovenstaande methode is niet zoo uitvoerig doorgeprobeerd als de eerst aangegevene. Zij gaf goed resultaat bij As : Sb = 1 : 1000 en bij Sb : Sn = 1 : 1000 onder aanwending van 10 mG. van het gezamenlijke sulfiden-neerslag. Wellicht is zij boven de eerste methode te verkiezen wanneer het sulfiden-neerslag donker gekleurd is ten gevolge van de aanwezigheid van het bruinzwarte stannosulfide of van mede opgelost kopersulfide of kwiksulfide.

---

### Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Op blz. 556 der vorige aflevering staat: „Dr. L. TH. REICHER”, lees: „Dr. B. C. STRUËR”. De toevoeging „Lab. Groeneburgwal 44” moet natuurlijk ook vervallen.

D. J. HISSINK, *Secretaris*, Wageningen.

---

### Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Dr. J. OLIE JR., is herbenaemd tot assistent aan het anorganisch-chemisch laboratorium der Universiteit van Amsterdam.

\* \* \*

<sup>1)</sup>  $As_2O_5$  kan zonder ontleding gebracht worden tot donkerroodgloeihitte. Bij hogere temperatuur splitst het zich in  $As_2O_3$  en  $O_2$  en vervluchtigt als zoodanig. Bij het uitdrijven van  $H_2SO_4$  kan men echter gemakkelijk beneden deze temperatuur blijven.

Te Dordrecht is benoemd tot leeraar in de natuur- en scheikunde aan de H. B. S en de openb. meisjesschool Dr. H. RAKEN, te den Helder.

*Technische Hoogeschool.* Blijkens het programma voor den cursus 1907/08 bestaat het doceerend personeel der Technische Hoogeschool, wat betreft de affd. scheikundige technologie en mijnbouwkunde uit 11 gewoon en 2 buitengewoon hoogleeraren en 20 assistenten.

### Chemisch Jaarboekje 1907—'08.

Daar de redactie slechts opgaven ontving betreffende vijf chemische laboratoria, moest zij van haar plan, eene lijst van laboratoria op te nemen, afzien. Van het boekje is ruim een week geleden het laatste vel ter afdrukking gegeven. De verschijning kan dus spoedig verwacht worden.

Opgenomen wordt een portret van wijlen Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM.

### Ontvangen boeken, brochures, enz.

A. VERWEY, Zeep en het gebruik er van in de waschindustrie. Overdruk uit het Vakblad der Waschindustrie No. 4, Jan. 1907.

Verslag van den Scheikundige bij den Keuringsdienst van Voedingsmiddelen te Rotterdam, over de maanden Januari, Februari en Maart 1907.

### Vraag en aanbod.

*(Ruil en verkoop van boeken, tijdschriften, separatafdrukken, enz.).*

Ter overname gevraagd: een goede analytische balans, liefst met korte armen. Aanbiedingen aan de redactie.

### Ingekomen verhandelingen:

C. H. WIND, Een afleiding van de entropiewet.

J. TH. HENRARD, Over de reductie van safrol en isosafrol.

B. SJOLLEMA en M. J. VAN 'T KRUYTS, Bepaling van het gehalte aan kali, oplosbaar in mineraalzuur, in sulfaathoudende Stassfurter zouten en de invloed van vrij zoutzuur op sulfaat- en barium-bepalingen.

### Correspondentie.

Men wordt beleefd verzocht mededeelingen betreffende het niet-ontvangen van afleveringen en andere zaken, welke betrekking hebben op de administratie van dit Weekblad, niet te willen richten tot de redactie, maar tot den uitgever, den Heer D. B. CENTEN, 115 O. Z. Voorburgwal, Amsterdam.

Het adres der redactie is tot en met 18 September uitsluitend 3 Stationstraat, Helder, daarna tot nadere aankondiging uitsluitend 44 Groeneburgwal, Amsterdam.