Der *Crocus martis aperitivus* muss beim Glühen mindestens 30 Proc. verlieren. (*Journ. de Pharm. d'Anvers. Oct. 1863.*) Dr. Reich.

Reinigung der arsenhaltigen Schwefelsäure;

von Bussy und Buignet.

Eine Hauptstelle unter den Verunreinigungen der Schwefelsäure nimmt das Arsen ein, besonders in der aus Schwefelkiesen dargestellten. Es muss deshalb dieselbe zum Gebrauche in der Officin und dem Laboratorium gereinigt werden.

Die von dem Codex 1837 vorgeschriebene einfache Destillation hat nur den Zweck, die bei 326° C. flüchtige Schwefelsäure von den bei dieser Temperatur fixen Blei- und Kalisulphaten zu trennen, das Arsenik jedoch verflüchtigt sich als arsenige Säure mehr oder weniger auch.

Eine der ersten Reinigungsmethoden der Schwefelsäure von Arsen ist Einleiten von Schwefelwasserstoff. Wendet man die Säure concentrirt an, so zersetzt sich ein Theil derselben: $3\text{HS} + \text{SO}_3, \text{HO} = 4\text{HO} + 4\text{S}$. Es ist deshalb unumgänglich, dass die Säure vor Einleiten des Gases verdünnt werde, was die genannte Zersetzung nur theilweise hindert, indem diese beim Concentriren der Säure, wenn auch in geringerem Grade statt findet; ausserdem enthält die Säure dennoch Spuren von Arsen, was mittelst des Apparats von Marsh bewiesen werden kann.

Dupasquier schlägt 1845 in den *Compt. rend.* zur Reinigung der Schwefelsäure Schwefelbaryum vor. Die Säure wird mit 30 Proc. Wasser verdünnt, wodurch die Temperatur bis auf 100° C. steigt und einige Tausendstel krystallisirtes Schwefelbaryum zugefügt. Bald setzt sich Schwefelarsen als gelblicher Niederschlag ab, es wird decantirt, die klare Säure auf 1,85 concentrirt. Die Zersetzung des Schwefelbaryums ist: $\text{BaS} + \text{SO}_3, \text{HO} = \text{BaO}, \text{SO}_3 + \text{HS}$. Die Wirkung ist dieselbe wie bei dem vorigen Processe, mit dem Vortheile, dass das Gas im *statu nascendi* wirkt. Nachtheile dieser Methode sind: die Verdünnung der Säure, die Unmöglichkeit, den Schwefelwasserstoff unmittelbar auszutreiben und die bei der Concentration nothwendig erfolgende oben bezeichnete Reaction. Ausserdem möchte es für den Apotheker bisweilen schwierig sein, sich reines Schwefelbaryum zu verschaffen. Eine Verunreinigung desselben mit 1 Aeq. unterschwefligsaurem Baryt auf 2 Aeq. Schwefelbaryum würde zunächst Schwefelwasser-

stoff und schweflige Säure und diese durch gegenseitige Reaction Pentathionsäure bilden. Für grossen fabrikmässigen Gebrauch ist die Methode anwendbar, nicht für Apotheken-Laboratorien.

Nach Buchner's Vorschrift ist die Verdünnung der Säure nicht nöthig. Sie stützt sich auf Anwendung der Salzsäure und darauf, dass Chlorarsen bei 132°, Schwefelsäure bei 326° sich verflüchtigt. Er lässt durch gradweise erhitzte Schwefelsäure salzsaures Gas streichen, welches das Chlorarsen mit fortnimmt. Die Salzsäure wird durch Kochen der Schwefelsäure während einiger Minuten an freier Luft ausgetrieben. Es bleibt jedoch auch bei dieser Methode ein geringer Arsengehalt zurück.

Dupasquier wandte sich wieder zu der Reinigung durch Destillation. Notorisch arsenhaltige Schwefelsäure wurde fractionirt destillirt: 840 Grm. von 1,82 spec. Gew. Das erste Destillat 170 Grm. von 1,54; das zweite 280 Grammen von 1,83; das dritte 180 Grm. von 1,84; der Rückstand 210 Grm. von 1,84. Die Destillate zeigten im Apparate von Marsh keine Spur Arsen, dagegen der Rückstand in grosser Menge. Daraus folgt, dass das Arsen in der Schwefelsäure nicht als arsenige, sondern als Arsensäure vorhanden ist, die sich erst über der Rothgluth in arsenige Säure und Sauerstoff zerlegt. Das Experiment bestätigte diese Ansicht. 1000 Grm. absolut reiner Schwefelsäure wurden in zwei Theile getheilt, dem einen 0,50 Grm. arsenige Säure, dem andern 0,50 Grm. Arsensäure zugesetzt. Beide wurden in völlig gleicher Weise vorsichtig destillirt. Das Destillat von mit arseniger Säure versetzter Schwefelsäure enthielt Arsen, das andere nicht, so dass man durch Destillation eine absolut arsenfreie Säure erhielt. Das Arsen ist in der Schwefelsäure als Arsensäure vorhanden.

Diese Hypothese Dupasquier's gilt jedoch nicht in ihrer ganzen Ausdehnung. Es leuchtet dieses schon aus den bei der Fabrikation der Schwefelsäure thätigen Agentien ein: Salpetersäure und schweflige Säure. Erstere oxydirt die arsenige Säure zu Arsensäure; die schweflige Säure reducirt diese wieder: es wird also der Zustand des Arsens in der Säure davon abhängen, welches der beiden Bildungsagentien am Ende der Fabrikation im Ueberschusse vorhanden ist. Bussy und Buignet fanden in einigen, allerdings wenigen Säuren arsenige Säure, deren Existenz freilich unverträglich ist mit zugleich anwesenden Stickstoffverbindungen. Man kennt die em-

pfindliche Reaction des Narcotins und des Eisenvitriols auf diese; sie werden durch die genannten Reagentien bis auf $\frac{1}{100,000}$ angezeigt.

Handelt es sich nun darum, eine notorisch arsenhaltige Schwefelsäure zu reinigen, so überzeugt man sich vorher, ob dieselbe noch Stickstoffverbindungen enthält; ist dies der Fall, so ist das Arsen als Arsensäure darin, und es genügt dann, einige Tausendstel schwefelsaures Ammoniak zuzufügen (welches nach Pelouze die Stickstoffverbindungen zersetzt) und vorsichtig zu destilliren. Das Destillat ist absolut reine Säure. Enthält die arsenhaltige Schwefelsäure keine Stickstoffverbindungen, so ist das Arsen als arsenige Säure darin. Man kocht dann mit etwas Salpetersäure, wodurch AsO_3 zu AsO_5 wird, und verfäht weiter wie oben. (*Journ. de Pharm. et de Chim. Sept. 1863.*)

Dr. Reich.

Ueber die Reinigung der arsenhaltigen Schwefelsäure.

Vor Jahren hatte A. Buchner eine Methode zur Reinigung der arsenhaltigen Schwefelsäure mitgetheilt, welche in dem Einleiten eines Stromes von salzsaurem Gase in Schwefelsäure besteht. Viele Versuche hatten gezeigt, dass mit den salzsauren Dämpfen sich das Arsen vollständig verflüchtigt. Neuerdings nun haben die Herren Bussy und Buignet ein abweichendes Resultat erhalten, indem sie sagen, dass es ihnen nie gelungen sei, bei Anwendung der Buchner'schen Methode die letzten Mengen des Arsens zu entfernen.

Buchner erklärt dies negative Resultat aus den von H. Rose über das verschiedene Verhalten der salzsauren Lösungen der Oxyde des Arsens veröffentlichten Beobachtungen (*Monatsber. der k. Akad. der Wissensch. zu Berlin, Novbr. 1858.*), wonach Arsensäure mit den Salzsäuredämpfen sich nicht vollständig verflüchtigt, während arsenige Säure dies thut.

Um daher eine Schwefelsäure, die Arsensäure enthält, nach der Buchner'schen Methode zu reinigen, muss man die Arsensäure zuerst in arsenige Säure überführen. Zu diesem Zwecke setzt man der arsensäurehaltigen Schwefelsäure etwas Kohle zu und erhitzt; die sich entwickelnde schweflige Säure reducirt die Arsensäure vollständig zu arseniger Säure und es kann die so behandelte Schwefelsäure mittelst Einleiten von salzsaurem Gas leicht und vollständig vom Arsen befreit werden.