XXVIII.**Ueber die Reduction des Arseniks und des Antimons aus den Verbindungen dieser Metalle mittelst des Cyankaliums.**

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akad.)

Das Cyankalium kann bekanntlich durchs Schmelzen mit den Verbindungen mehrerer Metalle letztere in vielen Fällen reduciren. Man kann diese reducirende Eigenschaft des Cyankaliums auf mannigfaltige Weise in der analytischen Chemie benutzen, muss dann aber die Fälle genau kennen, in welchen diese Reduction theilweise und gänzlich verhindert werden kann. Diese hat der Verfasser möglichst genau, zuerst nur bei den Verbindungen des Arseniks und des Antimons, anzugeben versucht.

Arsenikverbindungen.

Durchs Schmelzen mit Cyankalium wird das Arsenik aus seinen Verbindungen nach der Reduction verflüchtigt. Wegen dieser leichten Verflüchtigung des Metalls kann die Quantität desselben nicht gut mit Genauigkeit bestimmt werden; aber bei qualitativen Untersuchungen bedient man sich schon seit längerer Zeit des Cyankaliums, um die Gegenwart dieses Metalls mit Sicherheit auch in solchen Verbindungen zu finden, in denen es durch andere Mittel schwieriger zu reduciren ist.

Beide Arten des *Schwefelarseniks*, As_2S_3 und As_2S_5 , geben in der kleinsten Menge in einer Glasröhre mit Cyankalium geschmolzen einen Spiegel von metallischem Arsenik. Es bildet sich dadurch Rhodankalium, aber die ganze Menge des Arseniks wird durch Cyankalium nicht aus dem Schwefelmetall reducirt, und verflüchtigt. Es erzeugt sich ein Schwefelsalz des Arseniks, in welchem das Schwefelarsenik der Zersetzung durch Cyankalium widersteht. Wird die geschmolzene Masse daher in Wasser gelöst, so wird aus der Lösung durch verdünnte Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelarsenik gefällt.

Mengt man daher Schwefelarsenik mit Schwefel, so wird aus dem Gemenge durchs Schmelzen mit Cyankalium kein Arsenik abgeschieden, und kein metallischer Spiegel erzeugt.

Aber auch die Gegenwart von leicht reducirbaren Metallen kann die Sublimation des Arsens und die Abscheidung der ganzen Menge desselben oder auch nur eines Theils verhindern. Das Arsenik scheidet sich dann gemeinschaftlich mit dem reducirten Metalle ab, und bildet mit demselben ein Arseniet, aus welchem bei einem gewissen Ueberschuss des Arsens nur ein Theil desselben sich im metallischen Zustande sublimiren kann.

Wird *arseniksaures Kupferoxyd* (Scheele's Grün) mit Cyankalium geschmolzen, so erhält man nur einen geringen Spiegel von sublimirtem Arsenik. Wird hingegen das Kupfersalz mit mehr Kupferoxyd innig gemengt, und das Gemenge alsdann mit Cyankalium geschmolzen, so erhält man keine Spur von einem sublimirten Arsenikspiegel.

Mengt man arseniksaures Natron mit einem Ueberschuss von *Bleioxyd* und schmelzt das Ganze mit Cyankalium, so reducirt sich zwar die ganze Menge des Arsens und zugleich das Blei, aber es zeigt sich kein sublimirtes Arsenik.

Durchs Schmelzen von *arseniksaurem Bleioxyd* mit Cyankalium erhält man viel sublimirtes reducirtes Arsenik. Mengt man aber das Salz vorher mit vielem Bleioxyd, so kann durchs Schmelzen mit Cyankalium kein Arsenikspiegel erhalten werden.

Wird fein zertheiltes *Schwefelblei* mit Schwefelarsenik (AsS_3) gemengt, mit Cyankalium geschmolzen, so erhält man einen, wiewohl schwachen Spiegel von Arsenik, selbst wenn Schwefelblei in einem bedeutenden Ueberschuss vorhanden ist. Wird aber vorher das Schwefelblei mit dem Schwefelarsenik zusammengeschmolzen, oder nur so stark erhitzt, dass beide zusammensintern, so zeigt sich beim Schmelzen mit Cyankalium kein sublimirtes Arsenik.

Eben so wird die Erzeugung von sublimirtem Arsenik verhindert, wenn arseniksaures Natron gemeinschaftlich mit Cyankalium, mit sehr vielem *Silberoxyd*, mit *Gold*, mit *Eisenoxyd*, mit *Nickeloxyd* und mit *Kobaltoxyd* zusammengeschmolzen wird.

Wird hingegen *Manganoxyd* oder *Manganoxyd-Oxydul* mit arseniksaurem Natron gemengt, der Schmelzung mit Cyankalium unterworfen, so erhält man einen starken Spiegel von sublimirtem Arsenik. Es vermag aber das Cyankalium durch Schmelzen das Manganoxyd nicht zu reduciren.

Aus demselben Grunde zeigt sich auch ein starker Spiegel von sublimirtem Arsenik, wenn arseniksaures Natron mit vielem *Zinkoxyd* gemengt, mit Cyankalium zusammengeschmolzen wird. Eine Legirung von Zink mit wenig Arsenik indessen giebt mit Cyankalium geschmolzen kein metallisches Arsenik.

Wismuthoxyd auch in sehr bedeutender Menge mit arseniksaurem Natron und Cyankalium geschmolzen, kann die Verflüchtigung des reducirten Arsens nicht verhindern, obgleich das Wismuthoxyd gänzlich dabei reducirt wird. Aber die Verwandtschaft des Wismuths zum Arsenik ist eine so schwache, dass durch blosse Erhitzung das Arsenik aus einer Legirung von Arsenik und Wismuth ausgetrieben werden kann.

Von keinem Metall aber lässt sich das Arsenik so vollständig durch blosse Erhitzung trennen, wie vom *Antimon*. Deshalb kann man in allen Antimon-Verbindungen auf keine andere Weise so sicher einen sehr geringen Gehalt von Arsenik auffinden, wie auf die, dass man sie mit Cyankalium schmilzt. Die kleinste Menge von Arsenik wird nach der Reduction verflüchtigt, und es bleibt nichts davon bei dem zu gleicher Zeit reducirten Antimon.

Auch in dem *Schwefelantimon* lässt sich durch Cyankalium ein sehr kleiner Gehalt von Schwefelarsenik mit Leichtigkeit entdecken. Der Verf. weist aber ausführlich nach, weshalb auf diese Weise in dem im Handel vorkommenden *Antimonium crudum*, das fast immer kleine Mengen von Schwefelarsenik enthält, der Arsenikgehalt nicht aufzufinden ist.

In den Verbindungen der Arsensäure mit den *Alkalien*, den *alkalischen Erden*, der *Magnesia* und der *Thonerde* lässt sich durch Cyankalium das Arsenik leicht reduciren und kann als metallischer Spiegel erhalten werden.

Antimonverbindungen.

In den *antimonsauren Alkalien* wird durchs Schmelzen mit Cyankalium das Antimon vollständig reducirt, und nach Auflösung der geschmolzenen Masse in Wasser fast ganz als eine grosse Kugel erhalten; nur eine sehr geringe Menge des Metalls wird pulverförmig abgeschieden. Man kann indessen bei quantitativen Analysen die Reduction des Antimons mittelst des Cyankaliums zur Bestimmung dieses Metalls nicht anwenden, weil eine kleine Menge desselben sich während des Schmelzens verflüchtigt. Es geschieht dies wahrscheinlich durch die Feuchtigkeit des Cyankaliums als Antimonwasserstoff.

Auch aus *Schwefelantimon*, und zwar aus allen Modificationen desselben, wird durch Schmelzen mit Cyankalium das Antimon reducirt, aber nicht vollständig. Es bildet sich Rhodankalium. Wird aber die geschmolzene Salzmasse in Wasser gelöst, und die filtrirte Lösung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so scheidet sich unter Entwicklung von Cyanwasserstoff- und von Schwefelwasserstoffgas rothes Schwefelantimon ab. Es bildet sich beim Schmelzen neben Rhodankalium ein Schwefelsalz des Antimons, aus welchem durch Cyankalium das Antimon nicht reducirt abgeschieden werden kann.

Aus einem Schwefelsalze des Antimons, z. B. aus der bekannten Verbindung von Antimonsulphid und Schwefelnatrium ($3\text{NaS} + \text{SbS}_3$) wird daher durch Cyankalium gar kein Antimon metallisch abgeschieden. Eben so wenig geschieht dies auch, wenn man kohlensaures und antimonsaures Alkali, Schwefel und Cyankalium zusammenschmelzt.