VII. *Vergleichende Untersuchung über das Verhalten des Antimon- und des Arsenikwasserstoffgases, und über die neuesten Methoden das Schwefelarsenik zu reduciren;*
von J. Franz Simon.

Die interessante Entdeckung Thompson's ¹⁾ und, wie ich so eben ersehe, gleichzeitig Pfaff's ²⁾, daß sich Antimon Wasserstoffgas zu einer eigenthümlichen Gasart ver- und binden, die besonders *das* mit dem Arsenikwasserstoffgas gemein hat, daß sie, erhitzt, sich unter Abscheidung von Antimonmetall zersetzt, und daß sie, entzündet, sich eben so verhält, wie das unter gleichen Umständen behandelte Arsenikwasserstoffgas, macht die J. Marsh'sche Methode, welche bis hieher mit Recht so viel Anerkennung gefunden hat, das Arsenik in gerichtlichen Fällen nachzuweisen, sehr unsicher.

Bei meinen unten folgenden Untersuchungen habe ich mich nicht bloß darauf beschränkt, die Angaben beider Chemiker durch eigene Versuche zu bestätigen, sondern ich bestrebte mich zu ermitteln, ob sich bei dem Studium der Eigenschaften dieser beiden Gasarten nicht ein Weg finden liefse, auf welchem, mit der nöthigen Sicherheit, die Beibehaltung besagter Methode bei chemisch-gerichtlichen Untersuchungen zu gründen wäre.

Ich bediente mich bei diesen Arbeiten eines arsenikfreien Zinks und reiner Schwefelsäure; sollte Arsenikwasserstoffgas entwickelt werden, so wurde eine Lösung von arseniger Säure, für Entwicklung des Antimonwasserstoffgases eine Lösung von Brechweinstein ange-

1) Journal für pract. Chemie, Bd. XI S. 369.

2) Poggendorff's Annal. Bd. XXXXII S. 339.

wendet. Es verdient bemerkt zu werden, daß in beiden Fällen, wenn zur Mischung von Zink und Schwefelsäure die erwähnten Metalllösungen gesetzt wurden, die Entwicklung des Wasserstoffgases ungemein heftig wird, was vorzüglich beim Antimonwasserstoffgase leicht, durch das Hochtreiben der Flüssigkeit, die Versuche stören kann ¹⁾).

1) Das Antimonwasserstoffgas verhält sich, in einer Glasröhre geglüht oder beim Ausströmen entzündet, im Allgemeinen wie das Arsenikwasserstoffgas; aber der Metallspiegel vom Antimon erscheint schon bei einer bei weitem niederen Temperatur als der des Arseniks; ersterer ist, selbst bei gleich dicken Lagen der Metalle, mehr silberglänzend. Ist die Quantität Metall in dem Wasserstoffgase so gering, daß der Anflug mit geringem oder ohne metallischem Glanz erscheint, so ist der des Antimons dunkelgrau, der des Arseniks dunkelbraun. In der Farbe der brennenden Flamme ist nicht leicht ein Unterschied zu bemerken, eben so wenig in dem Anfluge, der sich unter den verschiedenen Bedingungen an einem darüber gehaltenen Glase oder Porcellanscherven aussetzt.

2) Wasser absorbiert keine der beiden Gasarten.

3) Kaustisches Kali, kaustisches Ammoniak, concentrirte Salpetersäure bleiben ohne Wirkung auf beide Gasarten.

4) Frisch bereitetes Chlorwasser zersetzt das Antimonwasserstoffgas und hält fast alles Antimon zurück. Die Flamme des durchgeleiteten Gases brennt nur in den ersten Momenten weiß, sodann nimmt sie die Farbe des

1) Bei den besten Vorsichtsmaßregeln kann man sich, besonders wenn man sich länger mit Arsenikwasserstoff zu arbeiten genöthigt sieht, nicht ganz der Einwirkung desselben entziehen. Bei mir zeigte sich dieselbe nicht in Kopfschmerzen, Schwindel, Uebelkeit, sondern in hartnäckiger Verstopfung und Unverdaulichkeit.

reinen Wasserstoffgases an. Das Chlorwasser trübt sich hierbei und setzt weisse Flocken ab, zugleich verliert es den Geruch vollkommen und reagirt stark sauer. In dem so veränderten, abfiltrirten Chlorwasser konnte kein Antimon nachgewiesen werden. Die gesammelten und gewaschenen Flocken lösten sich nicht in Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure, färbte sich mit Schwefelwasserstoffwasser orange, waren also für antimonige Säure oder für Antimonsäure zu halten. Pfaff konnte bei einem ähnlichen Versuch keine Einwirkung des Chlorgases auf Antimonwasserstoffgas beobachten. — Arsenikwasserstoffgas verhält sich wie Antimonwasserstoffgas, aber es bildet keine Flocken, das Chlorwasser verliert ebenfalls den Geruch und reagirt stark auf Arsenik (arsenige Säure).

5) Eine spirituöse *Jodlösung* wirkt zersetzend auf Antimonwasserstoffgas; es wurde jedoch nicht alles Antimon absorhirt, denn die Flamme brannte noch etwas weifs, und beim Erhitzen des Glasrohrs zeigte sich gleichfalls ein Metallspiegel. Die Jodlösung entfärbt sich nach und nach; es bilden sich weisse Flocken, die durch Braun in Schwarz übergehen. Die vom Niederschlage gesonderte wasserhelle Flüssigkeit liefs kein Antimon entdecken. Der gewaschene Niederschlag wird, mit Salpetersäure erhitzt, weifs, löst sich in Chlorwasserstoffsäure, bei welchen beiden Einwirkungen eine Abscheidung von Jod nicht bemerkt wird, und verhält sich, in einem Glasröhrchen erhitzt, wie Antimonmetall. — Arsenikwasserstoffgas verhält sich sehr ähnlich; es wird nicht alles Arsenik zurückgehalten, die Jodlösung entfärbt sich, und nach sehr lange fortgesetzter Einwirkung zeigt sich eine geringe Menge schwarzen Präcipitats. In der wasserhellen Flüssigkeit zeigen Reagentien einen ausserordentlich starken Gehalt an Arsenik als arsenige Säure aufgelöst.

6) *Bromlösung* hält, wenn man Antimonwasserstoff hindurchleitet, alles Antimon zurück; das entweichende

Gas setzt daher keinen Metallspiegel ab, brennt nicht mit weißer Farbe. Die Bromlösung trübt sich nach und nach, ohne sich zu entfärben; es setzen sich weiße Flocken ab. In der abfiltrirten Flüssigkeit ist kein Antimon enthalten. Die Flocken, gehörig ausgestüfst, werden von Salpetersäure nicht gelöst, lassen aber Brom bemerken; von Chlorwasserstoffsäure werden sie unter Abscheiden von Brom gelöst, und geben mit Schwefelwasserstoff Kermes (vielleicht ein Bromantimon?) — Arsenikwasserstoff, durch eine Bromlösung geleitet, läßt alles Arsenik zurück, die Flüssigkeit entfärbt sich nicht vollkommen, trübt sich nicht. Mit Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff behandelt, zeigt sie Arsenik. Sie verdampft mit Ausstofsen weißer, dicker, stechend riechender Dämpfe (Bromwasserstoffsäure). Destillirt geht eine schwach nach Brom riechende Flüssigkeit über, die mit Silber einen weißen, in Ammoniak löslichen Niederschlag giebt, und kaum merklich auf Arsenik reagirt. Der Rückstand enthält sehr viel Arsenik. Es bildet sich in den Versuchen 4, 5, 6 Chlor-, Jod-, Bromwasserstoffsäure.

7) Durch frisch bereitetes *Schwefelwasserstoffwasser* geleitetes Antimonwasserstoff und Arsenikwasserstoff werden nicht verändert, auch dann nicht, wenn dem Wasser Kali oder Ammoniak zugesetzt wird. Auch wenn man Schwefelwasserstoffgas und Antimon- oder Arsenikwasserstoffgas über Wasser gemischt auf einander wirken läßt, zeigt sich keine Reaction.

8) *Sublimatlösung* hält, wenn man einen langsamen Strom von Antimonwasserstoffgas durchleitet, alles Antimon zurück. Die Sublimatlösung trübt sich, es setzen sich weiße Flocken ab, die durch Grau in Sammtschwarz übergehen. Ein graues Präcipitat wurde, mit Salpetersäure erhitzt, weiß; die Säure enthielt Antimon, der weiße Rückstand war Calomel. Die von dem grauen Präcipitat abfiltrirte Flüssigkeit enthielt noch Quecksilber.

Ein schwarzes Präcipitāt wurde nach dem Kochen mit Wasser grau, gab, getrocknet und in einer Röhre erhitzt, Calomel und eine gelbe nicht sublimirbare schmelzende Masse, die ich für antimonige Säure hielt. Pfaff erhielt bei der Analyse dieses Niederschlags ebenfalls Calomel und Antimonoxyd. — Arsenikwasserstoff weicht hier etwas ab. Es wird alles Arsenik zurückgehalten, wenn die Gasentwicklung nicht zu stürmisch ist. Bei der ersten Einwirkung des Gases auf die Sublimatlösung zeigt sich eine gelbe Färbung und eben solcher Niederschlag, der endlich durch Braun in Schwarz übergeht. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält kein Quecksilber mehr, sondern nur Arsenik als arsenige Säure aufgelöst. Der schwarze Niederschlag mit Wasser gekocht zieht sich bedeutend zusammen, und zeigt sich als Quecksilbermetall.

9) *Salpetersaures Silber* wirkt sehr zersetzend auf Antimonwasserstoffgas, wenn man dieses durch seine Auflösung leitet. Alles Antimon wird zurückgehalten; es zeigt sich bald eine schwarze Trübung und dann ein sammtschwarzer Niederschlag. Die darüber stehende klare Flüssigkeit enthält kein Antimon. Der schwarze Niederschlag löst sich in Chlorwasserstoffsäure, mit Hinterlassung von Hornsilber; die Chlorwasserstoffsäure enthält Antimon (Antimonsilber). — Arsenikwasserstoffgas verhält sich ganz wie Antimonwasserstoffgas. Der hierbei sich bildende Niederschlag ist reines Silber ohne Beimengung von Arsenik (durch das Löthrohr und durch Auflösen in Salpetersäure und vorsichtiges Sättigen mit Ammoniak geprüft) Die über den schwarzen Niederschlag stehende klare Flüssigkeit enthält arsenigsaures Silber gelöst, was sich leicht durch Ammoniak fällen läßt.

10) Eine *essigsäure Bleilösung*, die Lösungen von *schwefelsaurem Zink* und *Eisenchlorür* wirken weder auf Antimon- noch auf Arsenikwasserstoffgas.

11) *Schwefelsaure Kupferlösung* wirkt nur nach lange fortgesetztem Hindurchleiten von Antimonwasserstoffgas zersetzend auf dieses; es scheiden sich schwarze Flocken ab, aber nur ein geringer Theil Antimon scheint dabei dem Gase entzogen zu werden. Die Kupfersalzlösung wird dabei nicht oder unbedeutend entfärbt. Die schwarzen Flocken bestehen aus Antimon und Kupfer. Pfaff beobachtete bei der Einwirkung des Antimonwasserstoffgases auf schwefelsaure Kupferlösung keine Zersetzung, wahrscheinlich weil er das Gas nicht hinreichend lange durchstreichen liefs. — Arsenikwasserstoffgas verhält sich ganz wie das vorhergehende; es werden auch nur eine geringe Menge Flocken gebildet.

12) *Chlorplatinlösung* wird sowohl beim Hindurchstreichen des Antimonwasserstoffgases wie auch des Arsenikwasserstoffgases schnell schwarz gefärbt, und bald eben so gefällt; dabei werden die Metalle aus ihren Gasen vollkommen absorbirt. Die Niederschläge bestehen das eine Mal aus Antimon und Platin, und das andere Mal aus Arsenik und Platin.

13) Eine *Brechweinsteinlösung* wird nicht verändert wenn Arsenikwasserstoffgas hindurch streicht, und umgekehrt eine Lösung der arsenigen Säure nicht, wenn Antimonwasserstoffgas hindurchstreicht. Eben so wenig wirken die beiden Gase auf einander, wenn sie zusammengeleitet werden.

14) Wenn man Schwefelarsenik zu einer Mischung von Schwefelsäure und Zink thut, aus der sich Wasserstoffgas entwickelt, so wird gleichfalls Arsenikwasserstoffgas gebildet. Auf gleiche Weise wird Antimonwasserstoffgas gebildet, wenn man statt des Schwefelarseniks Kermes hinzufügt.

15) Löst man, wie Liebig zur Reduction des Schwefelarseniks vorschlug, Kermes in kaustischer Kalilauge, fügt Bleizuckerlösung hinzu, und darauf Schwefelsäure und Zink, so bildet sich auch Antimonwasserstoffgas.

Aus diesen, den Gegenstand ziemlich erschöpfenden

Versuchen geht hervor, dafs es in der That kein Mittel giebt, auf eine augenfällige und sichere Weise das Antimonwasserstoffgas von dem Arsenikwasserstoffgas zu unterscheiden, wenn man nicht zur weiteren Untersuchung der Flüssigkeiten schreiten will, durch welche man das Gas geleitet hat, und wo dann die Auflösung des salpetersauren Silbers, des Quecksilberchlorids und etwa, aber weniger gut, des Broms sich am besten eigenen möchten. Aber auch hier würde man wahrscheinlich mit grofsen Schwierigkeiten zu kämpfen haben, wenn beide Gase gemengt wären. Da aber Brechweinstein leichter als irgend ein anderes Metall bei gerichtlichen chemischen Untersuchungen in den verdächtigen Flüssigkeiten für sich oder neben Arsenik vorkommen dürfte, so möchte dieses eine hinreichende Motive seyn, die J. Marsh'sche Ermittlungsmethode ganz fallen zu lassen, überdem da es uns gar nicht an ganz zweckmäfsigen, sicheren und leicht auszuführenden Methoden, Schwefelarsenik zu reduciren, fehlt.

Ich habe die in der neusten Zeit wieder bekannt gemachten Methoden genau geprüft, und unter denselben die von Berzelius ¹⁾, wo man das Schwefelarsenik mittelst einer mit Soda getränkten und wieder geglühten Holzkohle reducirt, als sehr zweckmäfsig und leicht ausführbar gefunden. Ich möchte hierbei nur bemerken, dafs man den Kohlensplitter nicht gern kürzer anwendet, wie Berzelius vorschlägt, und ihn so auswählt, dafs er den Raum des Röhrchens, wo er liegt, möglichst ausfüllt; man bemerkt alsdann keine Sublimation von Schwefelarsenik, und erhält von der kleinsten Menge angewendeter Schwefelverbindung einen schönen Metallspiegel. Eben dasselbe läfst sich von der Anwendung einer in Silberlösung getränkten und wieder geglühten Kohle, wie es Runge ²⁾ vorschlägt, sagen.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXII S. 163.

2) Ebendasselbst, Bd. XXXXII S. 163.

Duflos ¹⁾ hat vorgeschlagen, die auf Arsenik zu untersuchende, von organischer Beimischung freie Substanz mit dem 20fachen eines Gemisches aus gleichen Theilen Sauerkleesalz und kohlensauren Kalk zu mengen, die Mischung möglichst auszutrocknen, und $\frac{1}{10}$, höchstens $\frac{1}{2}$ Gr. davon in einer Glasröhre, nachdem durch langsames Erwärmen die Luft entfernt ist, mit dem Löthrohr zu glühen; man soll dann oberhalb des Gemisches den Arsenikspiegel erhalten. Es hat mir nicht gelingen wollen, auf diese Weise ähnliche Metallspiegel zu erhalten, wie nach den beiden vorhergehenden Angaben. Aus den obersten Schichten des Gemisches entweicht immer etwas Schwefelarsenik unzersetzt, überdem muß man nicht unterlassen das Röhrchen bei so kleinen Mengen, wie $\frac{1}{10}$ Gr. des Gemisches, worin sich nur $\frac{1}{200}$ Gr. Schwefelarsenik befinden, sehr fein ausziehen; aber auch dann erhielt ich keine Metallspiegel, die sich mit den obigen vergleichen ließen.

Die Methode, welche ich in diesen Annal. (Bd. XXXIX S. 157) angegeben habe, das Schwefelarsenik mittelst kaustischer Kalkerde zu reduciren, habe ich in sofern vervollkommt, als ich dem wohl ausgeglühten kaustischen Kalke etwa die Hälfte seines Volumens in einem verdeckten Tiegel geglühtes feines Kohlenpulver zumische, und mit dieser Mischung, die sich in einer wohl verschlossenen Flasche längere Zeit sehr gut aufbewahren läßt, wie früher angegeben, verfare. Hierdurch erreiche ich den Zweck, daß alles Arsenik reducirt wird, und ich habe wirklich von der kleinsten Quantität noch einen schönen, reinen Metallspiegel erhalten. Da das Vorstossen der Reductionsmischung, welches Berzelius tadelt, nicht stattfinden kann, wenn man, wie schon früher von mir angegeben, eine kleine Quantität Soda

1) Pharm. Centralbl. 1837, S. 851.

vor dem Kalke anschmilzt, so steht diese Methode, in Bezug auf sichere und leichte Ausführbarkeit keiner andern nach.

Bei diesen vier letzten Verfahren ¹⁾, so wie bei der von Liebig und Rose, endlich auch bei der von mir angegebenen, wo man die verdächtige Schwefelverbindung in glühenden Salpeter trägt und das arseniksaure Silber nachweist, — bei allen diesen Methoden kann *Schwefelantimon, unter welchen Bedingungen es sey, nie eine Täuschung verursachen*, wovon ich mich für jeden einzelnen Fall speciell überzeugt habe.

Zinn, Platin, Silber, Chrom, Quecksilber, Blei und einige andere Metalle wurden als Salze mit Schwefelsäure und Zink zusammengebracht, aber keine Verbindung irgend eines derselben mit Wasserstoffgas erhalten.

VIII. *Ueber die chemische Zusammensetzung des Periklin; von M. C. J. Thaulow.*

Die einzige Analyse, welche wir vom Periklin besitzen, ist die, welche von Chr. Gmelin mit dem Periklin von Züblitz in Sachsen angestellt ist ²⁾, einer derben Varietät, an welcher Breihaupt zuerst die Charaktere der Gattung bestimmt hat.

1) Alle übrigen Verfahrensarten habe ich in der von mir und dem Dr. Sobernheim verfaßten practischen Toxikologie zusammengestellt. Simon.

2) Kastner's Archiv der Naturlehre, 1824, Heft I.