neigten Farbe des Zinnkieses, und bei seiner Eigenschaft, dem Anlaufen ebenfalls unterworfen zu seyn, sehr schwer wahrzunehmen ist. Bei der Analyse erhält man durch den eingemengten Kupferkies einen Ueberschuß an Sulfureten, wie das obige Resultat zeigt. Dasselbe ist indessen entscheidend genug, um über die Zusammensetzung des Zinnkieses keinen Zweifel mehr übrig zu lassen.

XV. *Beiträge zur Reduction des Schwefelarseniks;* *von J. Franz Simon.*

1) Reduction des Schwefelarseniks durch kaustische Kalkerde.

Bei einer großen Reihe von Versuchen über die Reduction des Schwefelarseniks nach den verschiedenen Methoden, gelang es mir, dasselbe auf eine bis jetzt noch nicht bekannte Methode mit der kaustischen Kalkerde zu reduciren. Besonders bei kleinen Mengen von 0,1 Grm., 0,02 Grm., ja selbst noch bei weniger als einem Milligramm giebt diese Methode sehr gute Resultate; es entweicht, wenn geschickt gearbeitet wird, keine Spur Schwefelarsenik, und der Metallspiegel erhält einen vorzüglich schönen Glanz. Da diese Art der Reduction für die gerichtliche Chemie einiges Interesse haben kann, so werde ich mein Verfahren ganz genau beschreiben, und es wird dann Jedem leicht seyn, sich durch eigene Versuche von der Anwendbarkeit der kaustischen Kalkerde als Reductionsmittel für das Schwefelarsenik zu überzeugen.

Eine Glasröhre von ungefähr 2 Linien im Durchmesser und 3 Zoll lang wird an dem einen Ende zugeschmolzen, und so ausgezogen, daß sie auf die Länge eines bis anderthalb Zoll einen Durchmesser von etwa $\frac{3}{4}$ Linien bekommt. In die Spitze dieses schmalen Röh-

chens wird das Schwefelarsenik gelegt und durch Stossen das an den Wänden hängen gebliebene so viel wie möglich in der Spitze vereinigt, und was sich nicht so fortbringen läßt, durch die Flamme einer Spirituslampe hineingetrieben. Man erhitzt sodann die Stelle, wo das Schwefelarsenik sich befindet, behutsam, bis es eben anfangen will zu sublimiren, wobei es braun wird und sein Volumen bedeutend vermehrt. Unterläßt man dieß, so treibt später das Schwefelarsenik, noch ehe es sich verflüchtigt, mit Heftigkeit die Kalkerde nach vorne und stört die Reduction.

Man glüht hierauf etwas Kalkerde — ich bediene mich des gewöhnlichen Kalkerdehydrats — auf einem Platinblech anhaltend, bis man überzeugt seyn kann, daß sie vollkommen wasser- und kohlensäurefrei ist, schüttet damit den Raum über dem Schwefelarsenik in dem ausgezogenen Theile der Glasröhre voll, so daß die Kalkerde einen Raum, etwa dem doppelten bis dreifachen Volumen des Schwefelarseniks entsprechend, einnimmt, und sucht die leeren Zwischenräume durch leises Rütteln der Röhre auszufüllen. Einen Drittel oder halben Zoll über der Kalkerde, da wo der Metallanflug sich anlegen wird, zieht man nun wieder die Röhre so aus, daß das Arsenikmetall auf einen möglichst kleinen Flächenraum concentrirt wird.

Nachdem die Reduction so vorbereitet ist, erhitzt man die Glasröhre, arbeitet man mit größeren Mengen und ist die Röhre stark, in der Flamme einer Lampe mit doppeltem Luftzuge, bei kleinen Mengen und dünnen Röhren in der ruhig brennenden Flamme einer einfachen Spirituslampe. Von dem geschickten Erhitzen hängt das Gelingen der Reduction ab. Man verfährt dabei so, daß man zuerst den Kalk ganz vorn erhitzt, bis er glüht, dann immer mehr den hinterliegenden Theil in die Flamme hineinschiebt, jedoch so, daß das Schwefelar-

senik nicht bis zum Verflüchtigen mit erhitzt wird. Hierbei kommt es oft, besonders wenn sich die ersten Spuren des Schwefelarseniks verflüchtigen, daß die Kalkerde vorgetrieben wird; man muß sie dann wieder durch sanftes Aufstoßen sammeln, und da Anglühen, wie oben beschrieben, von Neuem beginnen. Wenn endlich der Kalk vollkommen glüht, oder wenigstens der größte Theil und besonders der dem Schwefelkies am nächsten, schiebt man auch dieses in die Flamme. Man wird bei einiger Aufmerksamkeit, und besonders wenn das Zimmer nicht sehr hell ist, bemerken, wie im Augenblicke, wo sich das Schwefelarsenik verflüchtigt, durch die Masse des glühenden Kalks ein momentanes helleres Licht hinzieht, als sicheres Zeichen einer chemischen Reaction, und man findet dann den metallischen Anflug in dem oberhalb der Kalkerde ausgezogenen Theile der Glasröhre.

Größere Mengen Schwefelarsenik, als einen Gran, auf diese Art zu reduciren, wird immer etwas schwer halten. Ein Theil desselben wird zwar stets metallisirt werden, aber weil es bei der größeren Menge anzuwenden der Kalkerde schwierig ist, sie vollkommen glühend zu erhalten, ohne daß das Glas sich biegt, so entweicht ein Theil Arsenik unzersetzt. Bei sehr kleinen Mengen aber, und selbst, wie ich schon angeführt habe, bei weniger als ein Milligramm, ist mir jedesmal die Reduction vollkommen gelungen. Das gerade empfiehlt, wie ich glaube, diese Methode vorzüglich, und macht sie in der gerichtlich-chemischen Analyse anwendbar, wo man oft mit ähnlich kleinen Mengen zu operiren genöthigt ist.

Wenn nach vollendeter Reduction die Kalkerde auf ein Uhrgläschen geschüttet wird, so entwickelt sie sehr bald den Schwefellebergeruch, und befeuchtet man sie mit Wasser und bringt etwas Salpetersäure hinzu, so wird sie mit Aufbrausen von entweichendem Schwefelwasserstoffgas, aufgelöst. War die Reduction ganz vollkom-

men, so ist die Lösung klar und farblos, häufig aber ist sie etwas gelblich gefärbt von noch in der Kalkerde zurückgehaltenem Schwefelarsenik.

Den Metallanflug kann man in dem ausgezogenen Theile der Röhre noch etwas zusammentreiben, um ihn sichtbarer und glänzender zu machen; es ist aber bei kleinen Mengen vor dem öftern Hin- und Hertreiben zu warnen, wobei es sich nicht selten ereignet, daß der Spiegel ganz verschwindet und nicht wieder zusammenzutreiben ist. Soll etwa ein Milligramm Schwefelarsenik oder noch weniger reducirt werden, so muß auch das Röhrchen verhältnißmäßig mehr ausgezogen und von einem geringeren Durchmesser genommen werden.

Die Methode von Liebig giebt ähnliche, aber nicht ganz so sichere Resultate. Der verkohlte und geglühte weinsteinsaure Kalk bildet ein lockeres Pulver, die Dämpfe des Schwefelarseniks streichen leicht und rasch hindurch, ohne Zeit zu haben sich vollkommen zu zersetzen; es wird deshalb aber auch der geglühte weinsteinsaure Kalk nicht oder wenig von den Dämpfen des Schwefelarseniks vorgetrieben, was häufiger bei der Anwendung des kaustischen Kalks geschieht. In dieser Beziehung ist die hier beschriebene Methode etwas mühseliger, weil man den etwa vorgetriebenen Kalk wieder ansammeln und das Anglühen von Neuem beginnen muß. Aber bald wird man durch Handgriffe sich die Arbeit erleichtern lernen. Ich verfahre auf folgende Art, wobei nie ein Vortreiben des Kalks stattfinden kann und die Reduction ohne alle Mühe vor sich geht. Nachdem der geglühte Kalk auf das Schwefelarsenik geschüttet und durch Aufstoßen gesammelt ist, schütte ich auf den Kalk etwa $\frac{1}{4}$ Gran geglühter Soda, und erhitze erst diese bis sie anfängt zu schmelzen und gleichsam einen festsitzenden Kork, der aber genug Raum läßt, damit das dampfförmige Arsenik durchstreichen kann, darstellt. Nun ist der Kalk gehindert vorzutreiben, und man sieht, wie mit hellem

Lichte das Arsenik durch den mattglühenden Kalk hindurchgeht.

An Sicherheit wird diese Methode der von Berzelius, wo man mit Wasserstoffgas das Schwefelarsenik reducirt, nicht nachstehen, und ist an Einfachheit derselben gewifs vorzuziehen.

2) Trennung des Schwefelarseniks vom Schwefelantimon mittelst Reduction durch geglühten Kalk.

Auf dieselbe Art gelang es mir, bei einer Verbindung von Schwefelarsenik mit Schwefelantimon das Arsenik metallisch durch Reduction zu trennen. Ich stellte zuerst folgende Versuche an. Ein Gran Kermes wurde mit 0,1 Grn. Schwefelarsenik gemengt, und auf einem Uhrgläschen im Sandbade so lange erwärmt, bis kein Wasser mehr verdampfte, wobei der Kermes eine schwarzbraune Farbe angenommen hatte. Ich schüttete diese Schwefelverbindung in ein ausgezogenes, wie oben beschriebenes Reductionsröhrchen, auf diese eine, dem Volumen nach, dreifache Menge frisch und heftig geglühte kaustische Kalkerde, und auf diese wieder $\frac{1}{4}$ Gran geglühter Soda. Es wurde nun wieder zuerst die Soda erhitzt, bis sie anfang zu schmelzen und gleichsam als Pfropfen diente, sodann die Kalkerde von vorn nach hinten zu zum Glühen gebracht, und endlich die Spitze der Röhre mit der Schwefelverbindung von Antimon und Arsenik in die Flamme gezogen. Die Trennung und Reduction gelang vollständig und das Arsenikmetall hatte sich oberhalb der Soda als hellglänzender Spiegel angelegt. Ein Milligramm Schwefelarsenik mit $\frac{1}{4}$ Gran Kermes auf gleiche Weise behandelt, gab noch einen gut zu erkennenden Anflug von Arsenikmetall.

Zehn Gran Brechweinstein wurden mit einem Gran arsenichter Säure in Wasser gelöst, und durch einen anhaltend hindurchstreichenden Strom von Schwefelwasserstoffgas die Schwefelmetalle vollkommen gefällt. Sie wur-

den durch Filtriren gesondert, getrocknet und auf einem Uhrgläschen im Sandbade bis zur Vertreibung der Feuchtigkeit erwärmt.

Ein Gran dieser Schwefelverbindung wurde auf ein Platinblech noch ein wenig erwärmt, bis die Farbe in's Dunkelbraune überging und wie früher behandelt. Es wurde ein schöner und ziemlich bedeutender Spiegel von Arsenikmetall erhalten. Ein Viertel-Gran, in welchem, der ungefähren Berechnung nach, kaum mehr als ein Milligramm Schwefelarsenik enthalten seyn konnte, gab ebenfalls noch einen zu erkennenden Arsenikanflug.

Noch eine andere Methode mit frisch geglühtem kohlen-sauren Natron versuchte ich, die zwar den Vortheil hat, daß man größere Mengen der Schwefelmetalle anwenden kann, um daraus das Arsenik metallisch darzustellen, die aber nicht so ganz sichere Resultate giebt. Die Schwefelverbindung von Antimon mit Arsenik wird, wie oben erwähnt, vom Hydratwasser befreit, und sodann mit frisch und stark angeglühter Soda im Verhältniß wie 1 : 5, genau vermischt in ein Glasröhrchen geschüttet. Vermuthet man sehr wenig Schwefelarsenik, und daher einen geringen Metallanflug, so zieht man etwa einen Viertel-Zoll von der Stelle, wo das zu glühende Gemeng liegt, die Röhre etwas aus, so daß der Arsenikanflug auf den möglichst kleinen Raum concentrirt wird.

Wird sodann das Gemeng der Soda mit den Schwefelmetallen erst gelinde sodann bis zum Glühen erhitzt, so bemerkt man zuerst einen leichten Anflug von Schwefelarsenik, dem sogleich reducirtes Arsenik folgt. Aber jedesmal geht der Arsenikreduction das Entweichen einer geringen Menge Schwefelarseniks voran. Man kann auf dieselbe Art auch Schwefelarsenik allein für sich durch Soda reduciren, jedoch nie ohne Verlust von Schwefelarsenik, das unzersetzt entweicht.