mit überschüssigem pyrogallussaurem Kali behandelten Sauerstoffs. Auch bei der Absorption von Sauerstoff, der mit Stickstoff gemischt ist, durch pyrogallussaures Kali findet die Bildung von Kohlenoxydgas statt. Versuche von Calvert, eine gleichzeitige Bildung von Kohlenwasserstoffen nachzuweisen, hatten kein Resultat. — Boussingault *), welcher schon früher die Bildung von Kohlenoxyd bei der Einwirkung von Sauerstoff auf eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure constatirt hatte, fand die Menge des Kohlenoxydgases = 0,4 bis 3,4 pC. vom Volum des absorbirten Sauerstoffgases; diese Menge hängt nach ihm von der Intensität der Einwirkung ab, beträgt mehr bei der Absorption von reinem Sauerstoff als bei der von Sauerstoff aus einem Gemisch des letzteren mit einer grossen Menge eines indifferenten Gases. Auch bei der Absorption von Sauerstoff durch eine alkalische Lösung von Gallussäure oder von Gerbsäure findet nach Boussingault Bildung von Kohlenoxyd statt.

Ueber die Reinigung der arsenhaltigen Schwefelsäure;

von *A. Buchner*.

Vor neun Jahren habe ich auf die leichte Umwandlung der arsenigen Säure in das viel flüchtigere Arsenchlorid durch Chlorwasserstoff eine leichte Methode, eine arsenhaltige Schwefelsäure von Arsenik zu befreien, gegründet, welche einfach darin besteht, dafs durch die erhitzte Schwefelsäure

*) Compt. rend. LVII, 885.

ein Strom von salzsaurem Gas geleitet wird *). Diese Methode wurde von mir erst veröffentlicht, nachdem ich mich von ihrer leichten Ausführbarkeit hinlänglich überzeugt hatte. Aus concentrirter Schwefelsäure, in welcher absichtlich eine große Menge arseniger Säure aufgelöst worden war, wurde der Arsenik mit den salzsauren Dämpfen binnen kurzer Zeit so vollständig verflüchtigt, daß mittelst des Marsh'schen Verfahrens selbst nach mehr als halbstündigem Hindurchleiten des Wasserstoffgases durch die glühende Röhre nicht die leiseste Spur eines metallischen Anfluges beobachtet werden konnte. Aus diesem öfter und immer mit gleichem Erfolg angestellten Versuche mußte ich wohl den Schluß ziehen, daß man die Schwefelsäure auf die beschriebene Weise leichter als nach irgend einem anderen Verfahren vom Arsenik vollkommen befreien könne.

Allein die Herren Bussy und Baignet haben, als sie meine Methode zur Reinigung einer arsenhaltigen Schwefelsäure anzuwenden versuchten, ein von dem meinigen abweichendes Resultat erhalten. Sie sagen in einer vor einigen Monaten über diesen Gegenstand veröffentlichten Abhandlung **), daß es ihnen trotz aller Vorsicht nie gelungen sei, auf diese Weise eine von Arsenik absolut reine Schwefelsäure zu erhalten. Nachdem sie durch die beinahe bis zum Kochpunkte erhitzte Säure länger als eine Stunde Chlorwasserstoffgas geleitet hatten, fanden sie, daß wohl der größte Theil des Arseniks daraus verschwunden, daß aber dennoch eine sehr merkliche Menge davon zurückgeblieben war. Eben so vergeblich versuchte Herr Bloxam **), und

*) Diese Annalen XCIV, 241.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. September 1863, p. 177.

***) Journ. of the Chem. Society XV, 52.

zwar schon früher, die Schwefelsäure durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffgas von Arsenik vollkommen zu befreien.

Nachdem ich von allen in der Arbeit der Herren Bussy und Buignet enthaltenen Thatsachen nähere Kenntniß genommen hatte, konnte ich über die Ursache der Verschiedenheit unserer Beobachtungen keinen Augenblick mehr in Zweifel sein. Diese Chemiker haben nämlich durch eine Reihe sehr gründlicher Versuche bewiesen, daß der Arsenik in der arsenhaltigen käuflichen Schwefelsäure meistens als Arsensäure und nur selten als arsenige Säure enthalten ist. Nun wissen wir aber durch Versuche, welche H. Rose vor beinahe fünf Jahren über das verschiedene Verhalten der salzsauren Lösungen der Oxyde des Arsens bekannt gemacht hat *), daß Arsensäure mit Chlorwasserstoffsäure nicht oder nur sehr unvollkommen in Arsenchlorid verwandelt und verflüchtigt wird. Ich halte es für nützlich, die Chemiker an diese Thatsache zu erinnern, indem ich das von H. Rose hierüber Mitgetheilte hier anführe. Dieser Chemiker sagt :

„Wird eine wässrige Lösung von arsenichter Säure mit Salpetersäure versetzt und der Destillation unterworfen, so enthält das Destillat kein Arsenik, das als Arsensäure in der Retorte zurückbleibt. Der Erfolg ist derselbe, wenn man eine chlorwasserstoffsäure Lösung der arsenichten Säure mit Salpetersäure versetzt und der Destillation unterwirft. Auch wenn man zu einer wässrigen Lösung von arsenichter Säure chloresaures Kali und Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, oder wenn man durch die Lösung der arsenichten Säure in Chlorwasserstoffsäure Chlorgas leitet und darauf die Lösungen der Destillation unterwirft, so findet man im Destillate kein Arsenik, oder nur Spuren, die durchs Spritzen übergerissen worden

*) Monatsbericht der k. Academie der Wissenschaften zu Berlin; November 1858.

sind. — Wird eine Lösung von Arsensäure mit Chlorwasserstoffsäure versetzt der Destillation unterworfen, so findet man im Destillate kein Arsenik und nur zuletzt gehen Spuren von Arsenikchlorid über; der Erfolg ist derselbe, wenn man zu der chlorwasserstoffsäuren Lösung der Arsensäure concentrirte Schwefelsäure hinzufügt.“

Diese Beobachtungen Rose's finden ihre volle Bestätigung in Versuchen, welche vor einigen Monaten Fresenius von Herrn A. Souchay zur Beantwortung der Frage anstellen liefs *), ob sich aus einer siedenden Mischung von Arsensäure und Salzsäure Arsenik verflüchtigt? Es stellte sich heraus, dafs bei Anwendung von concentrirter Salzsäure wohl etwas Arsen, aber doch immer nur eine sehr unbedeutende Menge verflüchtigt werde, dafs aber gar kein Arsen verloren gehe, wenn die Arsensäure mit gehörig (etwa mit der doppelten Menge Wassers) verdünnter Salzsäure erhitzt wird, vorausgesetzt, dafs bei länger fortgesetztem Erhitzen das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wird. Auf diese Thatsache gründeten Fresenius und Babo schon vor mehreren Jahren die nun allgemein bekannte Methode, organische Substanzen, worin Arsenik oder andere Metallgifte nachgewiesen werden sollen, durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure und Eintragen von chlorsaurem Kali zu zerstören **).

Diese Thatsachen zeigen klar, dafs Arsensäure und Chlorwasserstoff sich nicht wohl in Arsenchlorid und Wasser umsetzen lassen. Das der Arsensäure entsprechende Chlorid oder Superchlorid (AsCl_5) ist überhaupt nicht bekannt; wenn beim Erhitzen von Arsensäure mit concentrirter Salzsäure geringe Mengen von Arsenik verflüchtigt werden, so mag

*) Zeitschr. für analyt. Chemie, I. Jahrg. 1862, S. 448.

**) Diese Annalen XLIX, 296.

dies daher kommen, daß schon bei dieser Temperatur Spuren von Arsensäure zu arseniger Säure reducirt und in demselben Maße in das dieser Säure entsprechende Chlorid umgewandelt worden. Das verschiedene Verhalten des Chlorwasserstoffs gegen arsenige Säure und Arsensäure erklärt mithin ganz befriedigend, warum man mittelst meiner Methode die Schwefelsäure nicht vollkommen von Arsenik reinigen kann, wenn dieser als Arsensäure darin vorhanden ist. Ich habe zum Ueberflusse mich direct hiervon überzeugt, indem ich in reiner concentrirter Schwefelsäure ein wenig Arsensäure auflöste und hierauf durch die erhitzte Säure viel länger als eine Stunde salzsaures Gas streichen liefs. Als hierauf diese Säure nach dem Marsh'schen Verfahren geprüft wurde, gab das damit entwickelte Wasserstoffgas schon in den ersten Momenten einen Anflug von Arsenik in der glühenden Röhre.

Um eine Schwefelsäure, welche Arsensäure enthält, auch nach meinem Verfahren reinigen zu können, muß die Arsensäure nothwendig zuerst zu arseniger Säure reducirt werden, was sich mit der größten Leichtigkeit vollführen läßt. Man braucht nur in die zu reinigende Säure ein Paar Stückchen Kohle zu werfen und sie damit zu erhitzen, so wird die Arsensäure durch die sich entwickelnde schweflige Säure in kurzer Zeit so vollständig in arsenige Säure verwandelt, daß hierauf durch das salzsaure Gas jede Spur von Arsenik daraus entfernt wird. Man kann das Erhitzen mit Kohle und das Durchleiten von salzsaurem Gas sogar gleichzeitig vornehmen, und da die käufliche arsenhaltige Schwefelsäure den Arsenik meistens als Arsensäure enthält, wie Bussy und Buignet gezeigt haben, so wird man, um einer weiteren Prüfung überhoben zu sein, gut thun, bei der Reinigung nach meiner Methode jedesmal Kohle mit anzuwenden, gleichviel ob der Arsenik als Arsensäure oder als

arsenige Säure in der Schwefelsäure vorhanden ist. Eine Schwefelsäure, in welcher Arsensäure aufgelöst worden war, zeigte sich nach solcher Behandlung absolut arsenfrei, denn das mit dieser Säure entwickelte Wasserstoffgas bildete, nachdem es länger als eine Stunde durch eine glühende Röhre von engem Durchmesser geleitet worden war, nicht den mindesten Arsenspiegel; an dem aus der Spitze der Röhre austretenden Gase war durchaus nicht der üble knoblauch- oder kakodylartige Geruch wahrzunehmen, der nie fehlt, wenn dem Wasserstoffgase auch nur die geringsten Spuren Arsenwasserstoffs beigemischt sind, und mir immer ein Vorbote des auftretenden Arsens ist.

Die Herren Bussy und Buignet reinigen eine arsenhaltige Schwefelsäure durch Destillation, welche immer eine unangenehme Operation ist und nur ein reines Product liefert, wenn der Arsenik als Arsensäure zugegen ist, weshalb man die etwa vorhandene arsenige Säure zuvor zu Arsensäure oxydiren muß. Ich hingegen befolge unter Vermeidung der Destillation den umgekehrten Weg; ich lasse nämlich die in der Schwefelsäure aufgelöste Arsensäure zu arseniger Säure reduciren, um diese hierauf auf die schon früher beschriebene und leicht ausführbare Weise als Chlorarsenik zu verflüchtigen.

Ueber die Durchdringbarkeit des Eisens für Gase bei hohen Temperaturen; von *H. Sainte-Claire Deville* und *L. Troost* *).

Zu dem folgenden Versuch wurde ein Rohr aus Gußstahl angewendet, welcher so wenig Kohlenstoff enthielt, daß

*) Im Auszug aus *Compt. rend.* LVII, 966.